Tome 51 N° 3 Mars 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE
Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président .... M. A. DOGNON
Vice-Président .... M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général ..... M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint ..... M. A. SAINT MAXEN
Trésorier .... M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

M[lle] Y. CAUCHOIS
MM. J. CATHALA
M. HAISSINSKY
Y. ROCARD
J. WYART

MM. G. ALLARD
J. CHEDIN
P. GIRARD
M. MAGAT
C. SADRON

MM. M. BONNEMAY
G. CHAMPETIER
J. FREJACQUES
M. LETORT
B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2[e] et 4[e] mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (V[e]). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (V[e]).

I. U. P. A. C.

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

Dans la semaine du 27 septembre au 3 octobre 1954, se tiendra à Milan et Turin (Italie) un :

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

sous les auspices de la Commission de chimie macromoléculaire de l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

Les sujets du symposium sont les suivants :

1°) Caractérisation des polymères synthétiques et naturels en relation avec leurs applications pratiques.

a) Poids moléculaire et distribution des poids moléculaires.

b) Ramifications et pontages.

c) Cristallisation.

2°) Réactions de synthèse des macromolécules.

3°) Réactions de transformation des macromolécules.

4°) « Block » polymères et polymères greffés : préparation et propriétés.

Les communications devant être lues durant le Symposium doivent être envoyées avant le 30 avril 1954, avec un résumé en triple exemplaire, ne dépassant pas 400 mots, pour les sujets 1°) a, b, c, au Professeur NASINI :

Istituto Chimica Università,

Corso Massimo d'Azeglio 48,

Torino (Italie) ;

pour les sujets 2°), 3°), 4°), au Professeur Guilio NATTA :

Istituto Chimica Ind. Politecnico,

Piazzale Leonardo da Vinci 32,

Milano (Italie),

qui seront tous deux les rédacteurs pour la publication des épreuves et des comptes rendus.

Sous le patronage du Conseil National italien de la Recherche (C. N. R. - Comité de chimie), les communications et discussions seront publiées dans un numéro spécial de « La Ricerca scientifica », qui paraîtra peu de temps après la fin du Congrès.

Les participants au Symposium pourront recevoir les épreuves à l'avance pour un prix modique.

Les communications sont acceptées en anglais, français, allemand et italien.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 28 octobre 1953

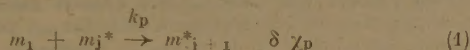
Gabriel STEIN. — **Etats métastables possibles dans les systèmes biologiques irradiés.**

Il a été observé, dans ces dernières années, que les effets de l'irradiation (rayons gamma, rayons X, UV, visible) sur des systèmes biologiques variés (chromosomes de Drosophile, graines germées, bactéries, etc.) peuvent être modifiés par des radiations de longueur d'onde différente. Dans de nombreux cas, ces radiations, de plus grande longueur d'onde, n'exercent elles-mêmes aucune action biologique apparente ; cependant leur emploi, avant ou après intervention des radiations biologiquement actives, modifie profondément l'action de ces dernières. Un essai d'interprétation est tenté sur la base d'un modèle physico-chimique simple impliquant le transfert réversible d'électrons à un état métastable. Des expériences sur la photosensibilité de graines germées sont discutées sur la base de cette hypothèse. Le texte de cette conférence paraîtra au *Journal de Chimie Physique*.

Séance du 9 novembre 1953

F. S. DAINTON. — **Cinétique et thermodynamique de la réaction de polymérisation.**

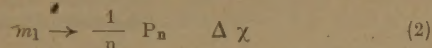
Les hauts polymères sont formés à partir de monomères non saturés par un mécanisme en chaîne dans lequel la réaction de propagation peut être représentée par :



$$m_1 + m_j^* \xrightarrow{k_p} m^*_{j+1} \qquad \delta\,\chi_p \qquad (1)$$

où m_1 représente le monomère ; m_j^* représente un radical libre de poids moléculaire élevé ou un ion positif ou négatif contenant j motifs et k_p est la constante de vitesse.

La polymérisation globale peut être représentée par :

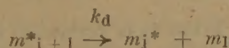


$$m_1 \rightarrow \frac{1}{n}\,P_n \qquad \Delta\,\chi \qquad (2)$$

où n est le degré moyen de polymérisation du polymère mort P_n. Il s'ensuit que pour des valeurs de $n > \sim 40$, l'augmentation d'une fonction thermodynamique χ associée à la réaction (2) est égale en grandeur à l'augmentation de la même fonction pour la réaction (1) ; c'est-à-dire :

$$\Delta\chi = \delta\,\chi_p$$

Appliquant le principe de réversibilité microscopique à la réaction (1), nous pouvons envisager la réaction inverse (3) :



$$m^*_{j+1} \xrightarrow{k_d} m_j^* + m_1$$

que nous appellerons réaction de *dépropogation*. Un raisonnement thermodynamique simple conduit alors aux équations (4) et (5) :

$$E_d = E_p - \delta\,H_p = E_p - \Delta\,H. \qquad (4)$$

$$R\,Ln\left(\frac{A_p}{A_d}\right) = \delta\,S^o{}_p = \Delta\,S^o \qquad (5)$$

où E représente l'énergie d'activation, A le facteur de fréquence et les exposants ° un état standard d'une mol./litre. La vitesse de disparition du monomère peut alors s'écrire suivant l'équation (6) qui tient compte de l'existence de la réaction de dépropogation :

$$\frac{-d[m_1]}{dt} = \Sigma\,[m_j^*]\left\{A_p\,[m_1]\exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) - A_d\exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)\right\} \qquad (6)$$

Ces considérations générales, valables pour toutes les polymérisations par addition, conduisent à un certain nombre de conséquences intéressantes. Certaines ou toutes ces conséquences peuvent être expérimentalement vérifiées dans un très grand nombre de réactions de polymérisation, et offrent des méthodes cinétiques de détermination des chaleurs et entropies de polymérisation sans qu'il soit nécessaire de faire usage d'un calorimètre. Nous examinerons ici certaines de ces conséquences.

I. — Chaque réaction de polymérisation exothermique et exentropique (toutes les polymérisations vinyliques et vinylidéniques) doit, quelle que soit sa dépendance vis-à-vis de la température à basse température, posséder une vitesse décroissant à haute température, et cesser complètement à une température plafond T_c donnée par l'équation (7) :

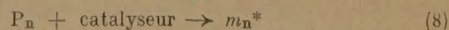
$$T_c = \frac{\Delta\,H}{(\Delta\,S^o + R\,Ln\,[m_1])} \qquad (7)$$

Cette température est caractéristique de chaque monomère et, pour une concentration donnée de monomère, est indépendante du type ou de l'intensité de l'amorçage. L'utilisation de radiations, $AgNO_3$, peroxydes et composés azoïques comme catalyseurs, pour la formation de polysulfones à partir d'une variété d'oléfines a confirmé ce résultat.

II. — En utilisant une vitesse d'amorçage donnée, une étude de la vitesse, en fonction de la concentration du monomère à différentes températures, voisines de la température plafond, permet de déterminer les valeurs de Δ H et Δ S°.

Les chaleurs de polymérisation ainsi obtenues concordent extrêmement bien avec les valeurs obtenues par calorimétrie isothermique et adiabatique partout où ces méthodes ont été appliquées.

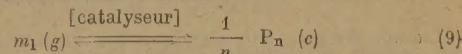
III. — Dans presque tous les cas, le polymère mort est stable à l'état pur et n'est pas dégradé en monomère à des températures plus élevées que la température plafond. Il existe des catalyseurs qui sont capables de convertir le polymère mort en un intermédiaire de polymérisation selon :



$$P_n + \text{catalyseur} \rightarrow m_n^* \qquad (8)$$

et, si ces catalyseurs sont capables de convertir le monomère en m_1^*, ils pourront permettre l'établissement de l'équilibre monomère $\rightleftharpoons$ polymère.

Quand le monomère est gazeux et le polymère condensé, cette équation peut s'écrire :



$$m_1\,(g) \xrightleftharpoons{[\text{catalyseur}]} \frac{1}{n}\,P_n\,(c) \qquad (9)$$

et l'équilibre pression de vapeur du monomère - polymère solide peut être réalisé. C'est le cas pour le polyméthacrylate de méthyle. Aucun catalyseur n'est nécessaire pour la formaldéhyde.

IV. — Une situation intéressante apparaît quand le monomère est un isomère cis ou trans. Dans le cas le plus simple, nous avons les équations (10), (11) et (12) :

$$\text{cis } m_1 + m_i^* \underset{k_d^{cis}}{\overset{k_p^{cis}}{\rightleftharpoons}} m_{j+1}^* \underset{k_d^{trans}}{\overset{k_p^{trans}}{\rightleftharpoons}} m_j^* + \text{trans } m_1 \quad (10)$$

$$-\left(\frac{d\,[\text{cis } m_1]}{dt}\right)_{t=0} = \Sigma\,(m_j^*)\,\{k_p^{\,cis}\,[\text{cis } m_1] - k_d^{\,cis} - k_d^{trans}\} \quad (11)$$

$$-\left(\frac{d\,[\text{trans } m_1]}{dt}\right)_{t=0} = h_d^{trans}\,\Sigma\,(m_j^*) \quad (12)$$

et il s'ensuit que

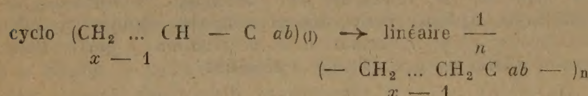
a) les isomètres cis et trans auront des températures plafond différentes;

b) la polymérisation doit être accompagnée d'une isomérisation géométrique;

c) et cette isomérisation pourra n'indiquer aucune température plafond, mais se poursuivre avec une vitesse croissante, suivant la loi d'ARRHÉNIUS, pour des températures croissantes.

Toutes ces prédictions ont été remarquablement confirmées dans le cas de l'interpolymérisation de l'anhydride sulfureux et du butane 2 cis et trans.

Ces études ont attiré notre attention sur l'utilité de connaître les chaleurs et les entropies de polymérisation. En même temps, comme nous avions fait des mesures calorimétriques, nous avions considéré aussi quelles méthodes pouvaient être élaborées pour le calcul de ΔH et de ΔS° par des méthodes semi-empiriques. Ces détails sont donnés dans la conférence. L'application de ces méthodes pour évaluer ΔH_{lc} et ΔS°_{lc} (*lc* représente un monomère liquide donnant un polymère cristallin, partiellement cristallin ou vitreux) dans la polymérisation des paraffines cycliques :



$$\text{cyclo }(\underset{x-1}{CH_2 \ldots} CH - C\,ab)_{(l)} \longrightarrow \text{linéaire } \frac{1}{n}\,(-\underset{x-1}{CH_2 \ldots CH_2}\,C\,ab -)_n$$

b et *a* = H ou CH_3, conduit à des résultats d'un intérêt considérable d'où l'on peut déduire des guides sûrs pour la polymérisabilité des composés cycliques.

Nous attirons l'attention sur le cas bien connu du soufre où la polymérisation est à la fois endentropique et endothermique (GEE, 1952) ; il en résulte qu'il existe, à 158° C, une température plancher plutôt que plafond.

Je voudrais insister sur le rôle majeur que de nombreux collaborateurs, Drs IVIN, BRISTOW et SMALL, MM. SHEARD, DEVLIN et DIAPER, ont joué dans ces recherches.

Séance du 25 novembre 1953

J. COSTE et R. CALINET. — **Quelques aspects des phénomènes de transition et de cristallisation dans les polymères linéaires.**

L'étude des propriétés physiques des macromolécules linéaires en fonction de la température met en évidence l'existence de singularités.

L'observation des grandeurs thermodynamiques fondamentales (chaleur spécifique, volume spécifique, etc.), des propriétés optiques (indice de réfraction), des propriétés électriques (constantes diélectriques réelles et complexes), des propriétés mécaniques (module de torsion et amortissement mécanique, module d'YOUNG et viscosité dynamique) comptent parmi les plus utilisées.

La première singularité rencontrée a lieu pour une certaine température T_2 et est appelée par certains auteurs température de transition du second ordre, car elle correspond à une discontinuité des dérivées secondes du potentiel thermodynamique. Mais cette transition ne correspond pas à la définition d'EHRENFEST, car, en général, en dessous de la température T_2, le système n'est pas en équilibre et l'expérience montre qu'il subit une contraction isotherme. De plus, cette température est déplacée si l'on change l'échelle de temps utilisée pour l'expérience.

Certains polymères initialement amorphes et susceptibles de cristalliser, comme la gutta-percha par exemple, présentent une singularité de leurs propriétés physiques pour une température T_c à partir de laquelle ils s'organisent. Cette température dépend étroitement de l'échelle de temps utilisée, comme le montre l'étude isotherme de la cinétique de cristallisation. Cette dernière peut se déterminer en suivant les variations du volume spécifique ou de la densité, ces mesures étant complétées à l'aide de diagrammes de rayons X.

La zone de fusion des polymères linéaires est en général étalée sur un large intervalle de température. Ici encore, l'expérience montre que l'échelle de temps joue un rôle fondamental.

Pour les polymères cristallisables, le passage de l'état liquide à l'état solide peut s'interpréter en faisant appel à la théorie de la nucléation développée pour les micromolécules. Dans le cas du nylon 6-6, on a montré que la vitesse de cristallisation, à une température donnée, décroît avec l'accroissement de température du polymère liquide.

Tous les polymères cristallisables sont susceptibles de donner naissance à des distributions de cristallites appelées sphérulites dans lesquelles les chaînes sont disposées perpendiculairement aux rayons d'une sphère. Ces formations peuvent encore s'interpréter à l'aide de la théorie de la nucléation.

Pour préciser nos connaissances dans le domaine des polymères linéaires, il convient donc d'étudier les états d'équilibre et hors d'équilibre, et de suivre les cinétiques d'organisation du milieu macromoléculaire.

Séance du 9 décembre 1953

René AUDUBERT. — **Quelques aspects des phénomènes de corrosion.**

Confrontation de la théorie de la surtension, appliquée à la corrosion, aux résultats expérimentaux.

Séance du 13 janvier 1954

F. M. DEVIENNE. — **Etude de la formation et de la vaporisation des couches minces solides à l'aide des indicateurs radioactifs.**

Les couches minces solides sont obtenues par condensation de jets moléculaires, à des pressions comprises entre 3.10^{-5} mm et 10^{-6} mm. de mercure.

Le premier but des recherches a été de montrer le fait que, dans de nombreux cas, il n'y a ni condensation complète, ni réémission totale ; cela est pratiquement impossible à mettre en évidence en utilisant la visibilité des dépôts.

L'emploi des radioéléments artificiels permet au contraire de déterminer, non seulement l'existence de molécules « réfléchies », mais également leur nombre et leur répartition dans l'espace, grâce d'une part aux autoradiographies et, d'autre part, par la mesure avec un tube de GEIGER du nombre de particules émises pendant un temps donné. Les autoradiographies ont également permis de montrer l'influence de la nature de la surface condensatrice ainsi que celle de l'état de surface et de sa propreté.

L'auteur indique comment, grâce à un dispositif spécialement construit à cet égard, on peut mesurer d'une façon absolue le facteur de condensation qui est le rapport du nombre de molécules fixées par la surface condensatrice au nombre total de molécules reçues par celle-ci. Les épaisseurs des lames minces solides ainsi obtenues sont déterminées en réalisant des étalons, avec le même indicateur radioactif, ayant même surface et même support que celui de la lame mince.

Les mesures effectuées, en particulier dans le cas de l'antimoine et du cadmium, ont montré qu'à la température ordinaire le facteur de condensation augmentait avec les épaisseurs.

L'influence de la nature de la surface sur laquelle s'effectue la condensation devient de plus en plus faible, au fur et à mesure que l'épaisseur de la lame mince augmente.

La méthode précédente s'applique pour des incidences normales du jet moléculaire, ou bien pour des incidences voisines de la normale.

Pour des incidences de l'ordre, par exemple, de 30 degrés, un autre procédé permet, grâce à des autoradiographies, de déterminer l'influence de l'angle de condensation du jet moléculaire sur le facteur de condensation. On vérifie ainsi que ce dernier diminue en fonction de l'angle que forme la normale à la surface condensatrice avec la direction du jet moléculaire.

La vaporisation des lames minces solides ainsi formées peut être étudiée d'une façon simple grâce aux indicateurs radioactifs.

Deux dispositifs ont été utilisés à cet effet. Ils permettent d'étudier la vaporisation des lames minces solides, soit après leur contact avec l'air en vue de déterminer leur épaisseur soit directement, toutes les manipulations s'effectuant dans le vide.

Le premier dispositif est constitué par un ruban mince d'un alliage ou d'un métal pour lequel le facteur de condensation est grand. Ce ruban défile grâce à un système d'entraînement dans le vide devant la surface portant la lame mince, surface qui est portée à une température déterminée. La vitesse du ruban est uniforme. On fait par exemple défiler 10 centimètres de ruban, en un temps qui peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes. L'expérience étant effectuée, on détermine la radioactivité restante de la couche mince, on découpe le ruban métallique en plusieurs parties égales, dont on mesure la radioactivité.

L'expérience ayant montré que, malgré la proximité du ruban de la lame mince, il y avait une fraction des molécules qui n'était pas condensée sur le ruban, en conséquence un second dispositif a été utilisé, dispositif ayant une certaine analogie avec celui qui a été employé pour la mesure absolue des facteurs de condensation.

Les expériences effectuées avec des lames minces d'antimoine, au moyen de ces deux dispositifs, montrent que la vitesse de vaporisation varie fortement au cours du temps, et que, d'autre part, cette variation dépend considérablement de la température à laquelle est portée la lame mince.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. RIBAUD et F. M. DEVIENNE. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, tome 230, pages 1811-1812, 1950.

(2) G. RIBAUD et F. M. DEVIENNE. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, tome 231, pages 740-742, 1950.

(3) F. M. DEVIENNE. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, tome 232, pages 1088-1089, 1951.

(4) F. M. DEVIENNE. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, tome 234, pages 80-81, 1952.

(5) F. M. DEVIENNE. — *Journal de Physique et le Radium*, tome 13, pages 53-58, 1952.

(6) F. M. DEVIENNE. — *Condensation et Adsorption des molécules sur une surface en atmosphère raréfiée.* Gauthier-Villars, Paris, 1952.

(7) F. M. DEVIENNE. — *Journal de Physique et le Radium*, tome 14, pages 257-259, 1953.

Séance du 27 janvier 1954

M. R. LATARJET. — **Radiations, hydro-peroxydes et complexes bactéries-bactériophages.**

Les hydro-peroxydes organiques semblent constituer des médiateurs chimiques lors de maintes actions biologiques des radiations. L'irradiation du protoplasme cellulaire avec des rayonnements, tant ionisants que non ionisants, donne naissance à ces substances qui semblent très actives sur certains constituants de la cellule, notamment sur les nucléoprotéines.

Ce radio-mimétisme a été étudié sur des bactéries infectées de bactériophages. Celles-ci constituent des systèmes accessibles à de nombreux traitements quantitatifs.

Le développement intra-cellulaire du virus peut être déclenché soit par une infection, soit, dans le cas des bactéries lysogènes inductibles, par une irradiation appropriée. Celle-ci démasque en quelque sorte un virus latent.

On a observé qu'au cours du développement intra-cellulaire du virus le complexe présente une sensibilité particulièrement grande aux hydro-peroxydes organiques. On peut mettre ce fait en évidence soit en introduisant un hydro-peroxyde, soit en en déterminant la formation *in situ* par une puissante illumination en milieu organique. On a utilisé, dans ce but, une lampe à vapeur de mercure à haute pression à enveloppe de verre. On observe alors une action immédiate suivie d'un post-effet analogue à celui des radiations. Avec de faibles doses, la croissance du virus est ralentie et le nombre des particules de virus synthétisées est diminué. Avec des doses plus fortes, le complexe est tué, c'est-à-dire qu'il ne peut plus former ni virus ni colonie bactérienne.

Cet effet est très net après une irradiation inductrice de bactéries lysogènes. L'effet de la lumière en milieu organique s'exerce alors en sens inverse de l'effet restaurateur de la lumière en milieu minéral (après UV).

Ces faits expliquent le phénomène précédemment étudié de restauration par la catalase : la catalase ajoutée à des cellules préalablement irradiées avec de fortes doses de rayons ultra-violets peut restaurer l'aptitude à la division. Ce phénomène apparaît comme l'inverse de l'effet léthal des hydro-peroxydes, et se manifeste sur les mêmes systèmes.

Séance du 10 février 1954

M. J. BARRIOL. — **La polarisation atomique en relation avec les problèmes de structure.**

La polarisation atomique apparaît lorsque l'on étudie, en fonction de la fréquence, le comportement de la polarisation d'une substance, définie à partir de la formule de LORENTZ-

Lorenz. Cette quantité est rarement connue dans le cas de substances polaires, faute de données suffisantes relatives à la dispersion dans le domaine de l'infrarouge, et il s'ensuit une cause d'erreur appréciable dans la détermination des moments dipolaires par la méthode des mélanges. Au contraire, il est possible de mesurer P_A avec quelque précision dans le cas des substances non polaires, et il est possible d'obtenir de cette manière des renseignements sur la distribution des charges électriques dans la molécule. Ces renseignements sont encore plus complets en utilisant à la place de P_A les valeurs des intensités absolues d'absorption déterminées pour les bandes fondamentales de l'infrarouge par divers procédés (P. N. Schatz et D. F. Hornig: Bond moments and derivatives in CF_4, SiF_4 and SF_6 from infrared intensities, *Journal of chem. phys.*, 1953, **21**, p. 1516).

Le principe de l'étude consiste à calculer la déformation d'une molécule sous l'action d'un champ électrique, étant donné la distribution des charges, et en utilisant le système des forces de rappel permettant le calcul des fréquences propres de vibration actives dans l'absorption infrarouge. La méthode, appliquée au cas des carbures d'hydrogène (*Journ. chim. phys.*, 1952, **49**, p. 213), conduit aux valeurs suivantes du moment de la liaison C-H : 0,35 D pour le méthane, 0,39 pour l'éthylène et 0,9 pour l'acétylène).

Dans le cas de ClH et de H_2O, les résultats ne peuvent pas être interprétés en conservant le modèle simple d'un moment dipolaire calculable à partir d'une distribution de charges ponctuelles constantes. On arrive à représenter les faits en tenant compte du dipôle antagoniste induit par la charge portée par le proton, dans l'atmosphère électronique de Cl ou de O. En particulier, on retrouve par ce procédé la charge $e/2$ assignée par Bernal à chacun des protons de H_2O.

L'interprétation des résultats expérimentaux au moyen des théories quantiques de la liaison chimique est nettement compliquée par la nécessité sur laquelle insiste Coulson, de tenir compte du « dipôle atomique » dû au fait que les orbitales atomiques intervenant dans la liaison sont généralement hybridées, et de ce fait dissymétriques, relativement à l'atome. Deux procédés de calcul peuvent être envisagés :

a) la représentation de la liaison comme hybride des formes covalentes et ioniques, ce qui présente l'intérêt de faire intervenir des coefficients liés simplement à des énergies assez bien définies. L'inconvénient est que le calcul du moment dipolaire introduit un terme de mélange non négligeable, malaisé à apprécier, et sans signification expérimentale directe ;

b) la méthode des orbitales moléculaires, utilisée dans ce cas par Coulson et qui conduit à des formules d'interprétation plus aisée. Par contre, il est difficile de considérer que la forme même des orbitales soit très satisfaisante.

En conclusion, il semble difficile d'exploiter les valeurs obtenues pour le moment dipolaire pour chiffrer même approximativement la proportion de caractère ionique d'une liaison. Une autre remarque est qu'il semble possible de tenir compte de la polarisation en faisant varier l'hybridation des orbitales atomiques, et partant, la grandeur du dipôle atomique correspondant.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE TRAITÉ PAR LE CHLORURE DE CHOLINE

par Louis-René REY
École Normale Supérieure
et Laboratoire de Biologie Cellulaire de la Faculté des Sciences

Manuscrit reçu le 22-1-54

En étudiant l'action du chlorure de choline sur les solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium, nous avons essayé, dans ce travail, de suivre les modifications de la forme de la molécule d'acide désoxyribonucléique en solution. Les expériences ont été conduites en majeure partie à 39° C dans l'intention précise de relier ce problème d'ordre physico-chimique à des expériences de cultures de tissus. On a, en effet, constaté que l'addition de chlorure de choline au milieu de culture favorisait la transformation de cellules épithéliales ou de fibrocytes à l'état dit histiocytaire. (André Thomas (1)). Il semble qu'au cours de ce processus, il se produise un abaissement important de la viscosité du noyau. C'est pourquoi nous avons cherché à connaître le mécanisme de l'action du chlorure de choline sur l'acide désoxyribonucléique.

La composition chimique de l'acide désoxyribonucléique est maintenant bien connue et sa nature macromoléculaire a été précisée par l'étude des propriétés physiques des solutions de désoxyribonucléate de sodium. Pour représenter cette macromolécule, on fait appel à un modèle hélicoïdal dans lequel plusieurs chaînes polynucléotides coaxiales seraient enroulées parallèlement. Pour Pauling et Corey (2), la molécule est formée par trois chaînes polynucléotides, les groupes phosphate se trouvant au niveau de l'axe de la molécule. Dans une autre hypothèse émise par Watson et Crick (3), la molécule n'est formée que de deux chaînes et les atomes de phosphore se trouvent à l'extérieur. Dans les deux cas, on admet que les noyaux puriques et pyrimidiques se détachent radialement et perpendiculairement à l'axe de la molécule.

Les récents travaux de Jacobson (4) s'appuyant sur les hypothèses émises par Watson et Crick montrent que leur schéma cadre avec le schéma structural de la glace, ce qui permettrait d'expliquer, par des différences d'hydratation de la molécule, un certain nombre de propriétés physiques de l'acide désoxyribonucléique.

TECHNIQUE DE PRÉPARATION DU SEL DE SODIUM DE L'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE A TRÈS HAUT DEGRÉ DE POLYMÉRISATION

Parmi les diverses sources possibles d'acide désoxyribonucléique, nous avons choisi le thymus de veau parce que l'on peut en extraire un produit très pur dans des conditions bien définies pouvant être reproduites aisément.

Le procédé que nous avons choisi permet d'obtenir l'acide désoxyribonucléique sous forme de sel de sodium pur et anhydre. Pour éviter une dépolymérisation importante au cours de l'extraction, on isole tout d'abord la thymonucléoprotéine (5). Une première méthode proposée par Mirsky et Pollister (6) pour l'isolement de la thymonucléoprotéine s'étant avérée trop brutale, nous avons choisi la technique mise au point par Gulland, Jordan et Threlfall (7) qui permet d'opérer à un pH pratiquement constant et égal à 7. Le désoxyribonucléate de sodium est ensuite séparé de la protéine suivant le procédé de Sevag, Lackmann et Smolens (8). Nous avons introduit quelques modifications en ce qui concerne la précipitation finale du désoxyribonucléate de sodium.

1. Technique de préparation du désoxyribonucléate de sodium.

Extraction de la thymonucléoprotéine.

Des thymus de veau sont prélevés aux abattoirs sur des fœtus à terme juste après la mort et sont ramenés au laboratoire avec de la glace à 0° C. Les thymus débarrassés de toutes leurs impuretés et finement coupés sont broyés deux fois pendant quatre minutes chaque fois dans un appareil Turmix entouré d'un mélange réfrigérant. Le broyage s'effectue dans 420 centimètres cubes de solution aqueuse de chlorure de sodium à 0,9 % refroidie à 0° C (poids

des thymus frais : 280 grammes). La suspension est placée au frigidaire à 0° C pendant 8 heures, puis on centrifuge le broyat à 6.000 tours/minute, dans des éprouvettes refroidies, pendant 20 minutes. Les culots de centrifugation sont repris dans 430 centimètres cubes de solution de chlorure de sodium à 0,9 %, refroidie à 0° C et broyés de nouveau comme précédemment. Après un séjour de la suspension à 0° C pendant 30 minutes, on centrifuge à 6.000 tours/minute à froid, pendant 10 minutes. On peut admettre que tout le matériel cytoplasmique et ribonucléique est passé en solution.

Les culots de centrifugation sont repris dans 1.200 centimètres cubes de solution aqueuse de chlorure de sodium à 10 %, refroidie à 0° C et broyés pendant 3 minutes. On laisse l'extraction se poursuivre à 0° C en flacons bouchés hermétiquement pendant 48 heures. La suspension est alors centrifugée à froid (0° C) pendant 35 minutes à 4.000 tours/minute dans une centrifugeuse à grand rayon. On précipite la thymonucléoprotéine par addition au liquide surnageant d'un volume égal (1.200 centimètres cubes) d'alcool méthylique à 99 %. Le précipité blanc et fibreux recueilli est lavé avec du méthanol à 99 % et essoré cinq fois de suite. On laisse la dessication se poursuivre 12 heures à 10° C. Le produit anhydre est conservé à — 15° C en flacons paraffinés.

Séparation du désoxyribonucléate de sodium.

On dissout de la thymonucléoprotéine broyée au mortier (1,80 gr.) dans 170 centimètres cubes de la solution aqueuse de chlorure de sodium à 10 % avec une forte agitation mécanique. On laisse la dissolution se faire à 10° C pendant 5 heures. On obtient un liquide fortement opalin que l'on centrifuge pendant 30 minutes à 10.000 tours/minute dans des éprouvettes refroidies. Pour retirer la protéine, on émulsionne ensuite le liquide surnageant avec un volume égal d'un mélange chloroforme (77,5 %), alcool amylique (22,5 %) par une très forte agitation mécanique. L'émulsion est ensuite centrifugée à 6.000 tours/minute pendant 15 minutes et se sépare alors en trois fractions : un culot formé par le mélange chloroforme-alcool amylique — un anneau médian blanc formé par un gel protéique et le mélange chloroforme-alcool amylique — et un liquide surnageant contenant le désoxyribonucléate de sodium et la thymonucléoprotéine restante. Cette opération est répétée plusieurs fois de suite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de gel protéique stable, ce qui demande huit émulsifications-centrifugations.

Le désoxyribonucléate de sodium est alors précipité de la solution restante qui est devenue parfaitement transparente, par addition d'un volume égal d'alcool éthylique à 95°. Il précipite un solide fibreux blanc. Le précipité est lavé, cinq fois à l'alcool éthylique à 95°, cinq fois à l'alcool éthylique absolu, cinq fois à l'éther absolu. On dessèche sur P_2O_5 et sous vide le désoxyribonucléate de sodium finement divisé pendant 24 heures à 2° C. Le produit anhydre est conservé à — 15° C en flacons paraffinés.

2. Examens de contrôle.

Le dosage colorimétrique du phosphore par la méthode de Macheboeuf et Delsal donne 9,32 % de phosphore. En considérant comme valable la formule théorique tétranucléotide corrigée pour les quantités de bases présentes dans le thymus de veau, on peut, suivant Gulland [7], admettre la teneur en phosphore de 9,40 % pour le désoxyribonucléate de sodium pur. Il y aurait alors 1 % d'impuretés représentant la protéine.

— Le test de Sakaguchi est négatif.

— Les mesures de biréfringence indiquent une valeur de 0,072 pour le produit anhydre.

Les solutions aqueuses présentent une absorption très intense dans l'ultra-violet pour 260 millimicrons. Le calcul du coefficient atomique d'extinction par rapport au phosphore suivant Chargaff [89] donne le chiffre de 6.344 pour 260 mμ.

EXPÉRIENCES DE VISCOSIMÉTRIE

L'une des propriétés les plus caractéristiques des solutions de désoxyribonucléate de sodium est leur viscosité anormalement haute, aussi, dans une première série d'expériences, nous avons étudié la viscosité des solutions aqueuses de désoxyribonucléate et ses variations sous l'action de quelques facteurs, en particulier sous l'action du chlorure de choline.

1. Expériences préliminaires.

Technique. — La viscosité est mesurée avec le viscosimètre de Höppler. Le temps de chute des billes dans le tube incliné, de l'ordre de 1 minute, est déterminé à 1/5e de seconde près. Le tube où se trouve la solution étudiée (une quarantaine de centimètres cubes) est entouré d'un manchon d'eau relié à un thermostat. Pour les expériences de longue durée, l'ensemble de l'appareil est enfermé dans une étuve à régulateur. A chaque mesure de viscosité, on note le temps de chute de la bille et la température de l'eau du manchon. On calcule alors :

— la viscosité absolue en centipoises η donnée par le viscosimètre ;

— la viscosité spécifique η *sp* calculée par la formule d'ARRHÉNIUS :

$$\eta_{sp} \quad \log_e \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)$$

où η_0 est la viscosité absolue du solvant (eau distillée) à la température de l'expérience.

On note aussi dans certaines expériences le pH dans la solution et la température à laquelle la lecture a été faite.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

a) *Variations de la viscosité en fonction de la concentration en désoxyribonucléate.*

Expérience 1. — Solution de désoxyribonucléate dans l'eau distillée à 40° C ± 1° C (fig. 1).

La viscosité croît rapidement avec la concentration. Elle ne suit pas la loi d'ARRHÉNIUS :

$$\eta = \eta_0 \, . \, A^c$$

mais semble s'en rapprocher pour les fortes concentrations. En effet, si l'on porte graphiquement $\eta sp/c$ en ordonnée contre c en abscisse, on n'obtient pas une droite comme le voudrait la loi d'ARRHÉNIUS, mais une courbe à concavité tournée vers le haut, décroissante et qui tend vers une asymptote. Ces résultats sont semblables à ceux de COSGROVE et JORDAN [9].

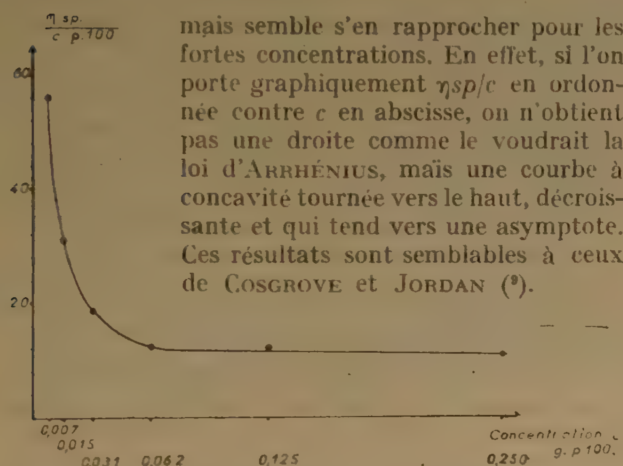


Fig. 1. — Variation en fonction de la concentration c en sel, de la viscosité η_{sp} d'une solution dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium à 40° C ± 1° C.

b) *Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chlorure de choline.*

Expérience 2. — Solution à 0,25 % dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium traité par des quantités croissantes de chlorure de choline à 10° C ± 1° C (fig. 2).

On constate une baisse très rapide de la viscosité dès l'addition de très faibles quantités de chlorure de choline. A partir de 0,100 M, la viscosité varie peu. Pour 1,000 M, la viscosité augmente légèrement et décroît ensuite rapidement. Cette augmentation de la viscosité pour une molécule-gramme de chlorure de choline par litre est conforme aux résultats expérimentaux de CREETH, GULLAND et JORDAN [10] qui opéraient sur la même solution avec du chlorure de sodium et du chlorure de guanidine, et de NEEDHAM et ses collaborateurs [11] travaillant sur des solutions de myosine traitées par des sels neutres.

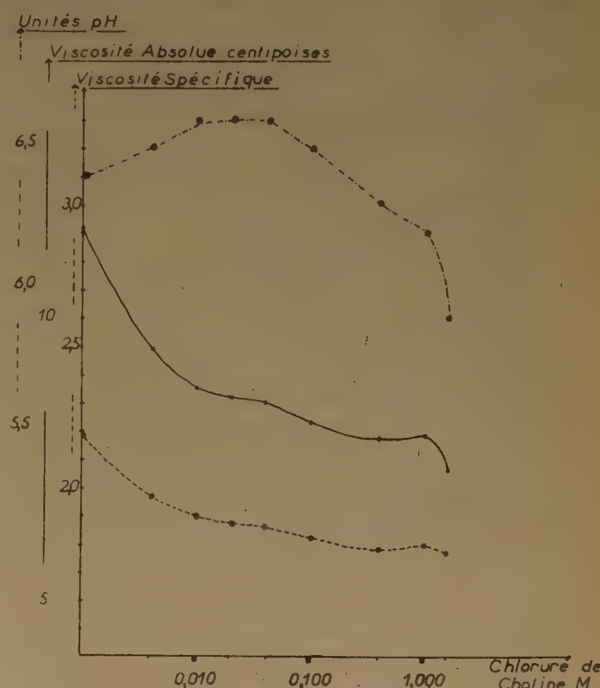


Fig. 2. — Variations en fonction du temps : du pH ; de la viscosité d'une solution à 0,250 % dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium traitée par des quantités croissantes de chlorure de choline à 10° C ± 1° C.

c) *Variation de la viscosité en fonction du temps : action de longue durée.*

Expérience 6. — Solution à 0,25 % dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium traitée par du chlorure de choline à 0,002 M à 40° C ± 1° C (fig. 3, 5 et 6).

Dans cette expérience, nous avons suivi les variations de la viscosité pendant 8 jours. La figure 3 montre que la viscosité continue à baisser pendant les 8 jours de l'expérience et qu'elle tombe à une valeur extrêmement basse. Dans la figure 5, nous avons cherché, en enveloppant la courbe expérimentale (η_{sp} 1) par des courbes d'équations connues, quelle était la loi mathématique qui régissait le phénomène. La figure 6 donne les résultats de ces calculs en exprimant, en fonction du temps, le

gradient de viscosité spécifique par rapport au temps défini comme :

$$\Delta \eta\ sp = \frac{\eta\ sp\ .\ (t + dt) - \eta\ sp\ .\ (t)}{dt}$$

Cette quantité est normalement négative puisque la viscosité baisse avec le temps ; aussi avons-nous porté sur le graphique le logarithme de sa valeur absolue affectée d'un coefficient de proportionalité

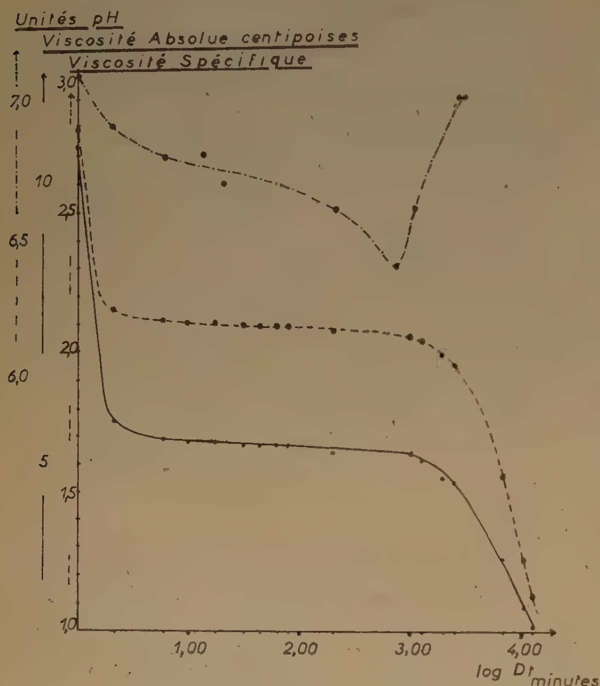


Fig. 3. — Variation en fonction du temps : du pH ; de la viscosité d'une solution à 0,250 % dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium sous l'action du chlorure de choline à 0,002 M à 40° C ± 1° C.

pour faciliter la lecture de la courbe ($\Delta\ \eta\ sp.$ 1). On constate ainsi que la viscosité baisse fortement pendant une dizaine de minutes, puis se stabilise et décroît à peu près linéairement jusqu'à 18 heures. La viscosité baisse alors de façon importante puis, au bout de 36 heures, elle décroît linéairement de nouveau, mais avec une pente double. La pente augmente encore et le gradient est maximum entre le 4e et le 5e jour. La décroissance est alors de moins en moins rapide et devient linéaire avec une faible pente dans les 7e et 8e jours.

En considérant la figure 6, on peut se demander si l'augmentation brutale du gradient de viscosité-temps au bout de 36 heures et jusqu'au 6e jour ne serait pas la conséquence d'une altération de la solution provoquée par des fermentations bactériennes. Les solutions nucléiques à cette température constituent, en effet, un excellent milieu de culture et la longueur de l'expérience peut permettre un développement bactérien important.

C'est pourquoi nous avons réalisé une expérience identique à la précédente en conditions stériles.

2. Expériences réalisées en conditions stériles.

Technique. — La verrerie est stérilisée une heure au four à 180° C. L'eau distillée de dissolution, les tubes à centrifugation en nylon, le linge, le filtre en verre fritté et les essoreuses sont passés 20 minutes à l'autoclave à 130° C. Le viscosimètre est rendu stérile en le remplissant d'éther absolu et en le laissant clos pendant 18 heures. L'éther est ensuite vidé stérilement et le tube du viscosimètre bouché avec du coton stérile. On le laisse alors en étuve à 40° C pour évacuer toutes les vapeurs d'éther restantes. La bille et les accessoires du viscosimètre sont posés sur un linge stérile sous un cristallisoir stérile.

Le désoxyribonucléate de sodium est pesé et mis dans l'éther absolu à 0° C pendant 24 heures. Il est ensuite transvasé stérilement dans un Erlenmayer stérile bouché au coton et mis sous vide pendant 24 heures à 0° C. Tout l'éther est ainsi éliminé.

La solution de chlorure de choline risquant de s'altérer par un chauffage prolongé à 130°, on admet que le produit pur cristallisé est stérile et on le pèse et le dissout stérilement dans un volume d'eau connu qui sera ajouté à la solution de désoxyribonucléate.

La solution de désoxyribonucléate préparée stérilement est centrifugée à 10.000 tours minute pendant 10 minutes, puis filtrée sur verre fritté n° 4 et mise en flacons au frigidaire à 0° C. On l'utilise ensuite directement au bout de 24 heures au plus. Toutes ces opérations sont effectuées stérilement.

Pendant toute la durée de l'expérience, le viscosimètre rempli stérilement reste hermétiquement clos dans une étuve à régulateur à 40° C ; au moment des mesures, le viscosimètre est sorti et relié à un thermostat réglé sur 40° C.

Résultats expérimentaux.

Variation de la viscosité en fonction du temps : actions de longue durée. Expérience 7 : solution à 0,25 % dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium traitée par du chlorure de choline à 0,002 M à 40° C ± 1° C en conditions stériles (fig. 1, 5 et 6) ($\eta_2 sp$).

La figure 4 montre des courbes très voisines de celle de la figure 3. Le phénomène est donc le même en première approximation. Cependant, l'étude détaillée de la courbe (η *sp* 2) de la figure 5 et son interprétation en gradient sur la figure 6 (Δ η *sp* 2) montre la disparition totale du phénomène secondaire apparaissant au bout de 36 heures. La viscosité

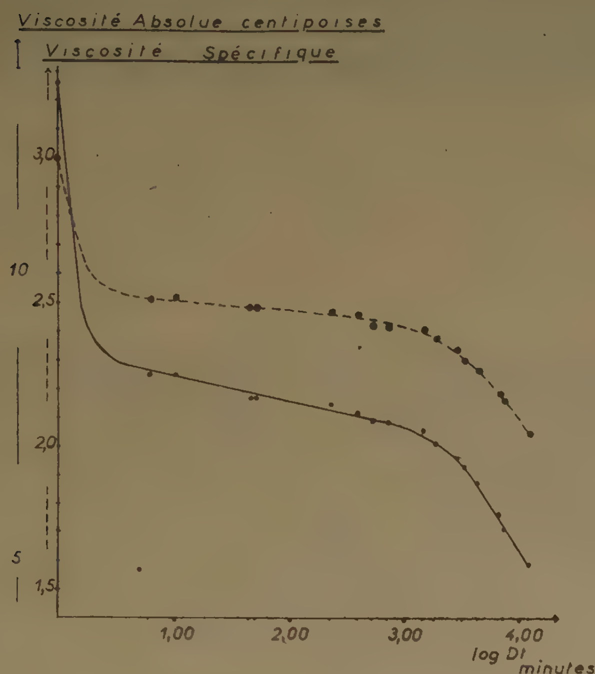


Fig. 4. — Variation en fonction du temps de la viscosité d'une solution à 0,250 % dans l'eau distillée de désoxyribonucléate de sodium sous l'action du chlorure de choline à 0,002 M à 40° C ± 1° C en conditions stériles.

décroît uniformément, pendant les huit jours. Cette baisse de viscosité n'est pas linéaire, mais la pente décroît de plus en plus doucement. Ceci nous permet de penser que l'augmentation du gradient de viscosité constatée dans l'expérience n° 6 était bien due à des phénomènes fermentaires.

3. Interprétation théorique des Expériences de Viscosimétrie.

Les diagrammes de fibres donnés par la diffraction des rayons X et le fait que les solutions de désoxyribonucléate de sodium présentent une forte biréfringence d'écoulement, permettent de penser que la molécule de l'acide désoxyribonucléique est en forme de bâtonnet. En première approximation, on peut donc considérer une solution de désoxyribonucléate de sodium comme une suspension d'ellipsoïdes de révolution allongés. Le coefficient d'allongement ou rapport des axes doit certainement être assez grand, la molécule se rapprochant plus de la forme d'un fil que de celle d'un globule. Les travaux de CASPERSSON, SIGNER et HAMMARSTEN [13] et de KAUSCHE [14] ont donné, pour le coefficient d'allongement, des chiffres très variables se situant entre 150 et 400.

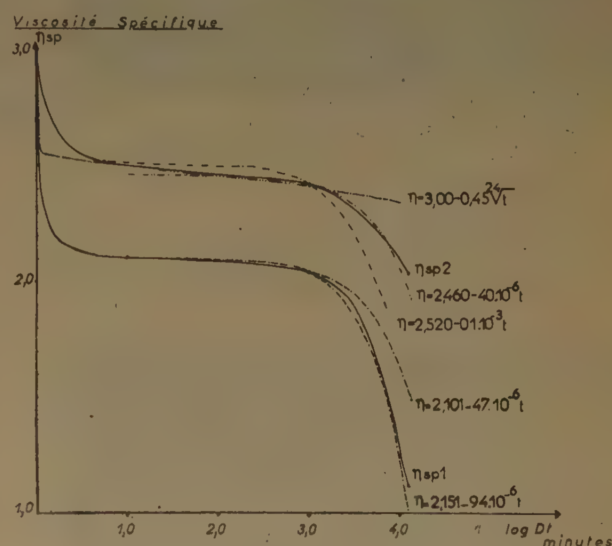


Fig. 5.

D'autres auteurs au contraire, comme GULLAND [10], estimant que les calculs relatifs aux mesures viscosimétriques s'appuient sur trop d'hypothèses pour avoir une valeur réelle, n'ont pas voulu déduire de

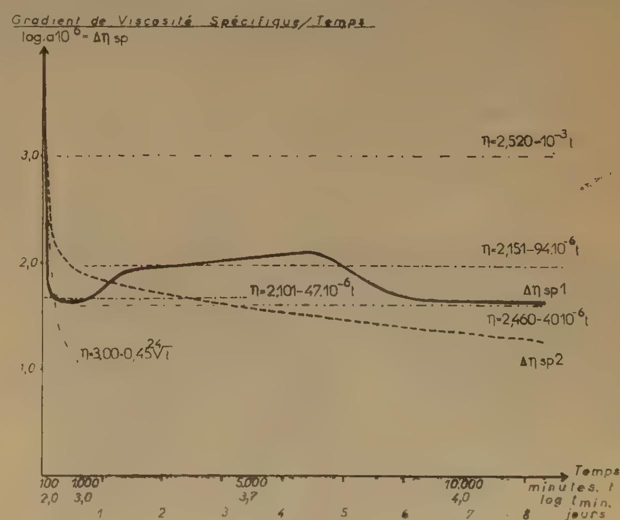


Fig. 6.

leurs résultats expérimentaux des conclusions quant à la forme des molécules.

Si nous savons de façon à peu près certaine que la molécule a une forme allongée, nous ignorons beaucoup de son comportement en solution. La titration électrométrique des solutions de désoxyribonucléate de sodium [15] a permis de constater que dans une solution de pH compris entre 5 et 11, aucun groupe titrable n'apparaît. En dehors de ces limites, il se fait une libération rapide des groupes et la titration de retour donne une courbe différente prouvant que les fonctions que l'on titre alors étaient bloquées probablement par ponts hydrogène entre les radicaux hydroxyl, forme énol, et les fonctions amine.

Or, les travaux de GULLAND [10], VILBRANDT et TENNENT [16] ont montré que l'action des acides ou des bases sur les solutions de désoxyribonucléate de sodium provoquait un affaissement considérable de la viscosité. Cette baisse de viscosité peut alors s'expliquer par une dépolymérisation partielle de l'acide nucléique consécutive à la rupture des ponts hydrogène. Il n'y aurait pas fragmentation de la molécule elle-même, car on ne constate pas d'augmentation de la deuxième dissociation de l'acide phosphorique ; les liaisons covalentes internucléotides ne seraient donc pas affectées, le phénomène consistant plutôt en un morcellement de la micelle en unités plus petites.

La baisse considérable de viscosité que nous avons constatée lors de l'addition de chlorure de choline résulte d'un processus très différent. L'addition d'un sel neutre comme le chlorure de choline, en effet, n'affecte pas le pH de façon sensible. On sait cependant que les corps comme l'urée et la guanidine sont des substances qui brisent les ponts hydrogène, sans faire varier beaucoup le pH. Or, la viscosité des solutions d'acide nucléique est fortement diminuée par l'addition d'urée et de chlorure de guanidine [17] et ceci de façon irréversible [18]. Par contre, l'addition d'un sel neutre, comme le chlorure de sodium provoque aussi une très forte baisse de la viscosité [10, 41]. Il semble donc que les sels neutres puissent agir de deux façons différentes. D'une part, ils agiraient par leur radical basique, comme l'urée et la guanidine et, d'autre part, par leur nature de simples électrolytes amenant des ions chargés électriquement dans la solution. Dans les deux cas, des quantités très faibles de sels neutres sont suffisantes pour provoquer un très gros abaissement de la viscosité des solutions de désoxyribonucléate [26].

Le chlorure de choline, plus exactement le chlorhydrate de choline est, par son radical basique, le sel d'un *hydroxyde d'ammonium* quaternaire, donc d'une base forte. Sa constante de dissociation correspondant à un $p\,K_b = 5{,}06$ est de $1{,}1 \times 10^{-5}$ [19]. On sait que la viscosité des solutions de polyélectrolytes est fortement diminuée par l'addition de sels neutres [20] On l'attribue principalement à un enroulement des molécules quand la répulsion électrique des charges se trouve réduite par une importante double couche. Divers auteurs ont alors pensé que l'action sur les solutions de désoxyribonucléate était similaire [21]. Il est connu en effet que la viscosité des solutions macromoléculaires dépend de façon très étroite des charges particulaires (KRASNY-ERGEN, [22]).

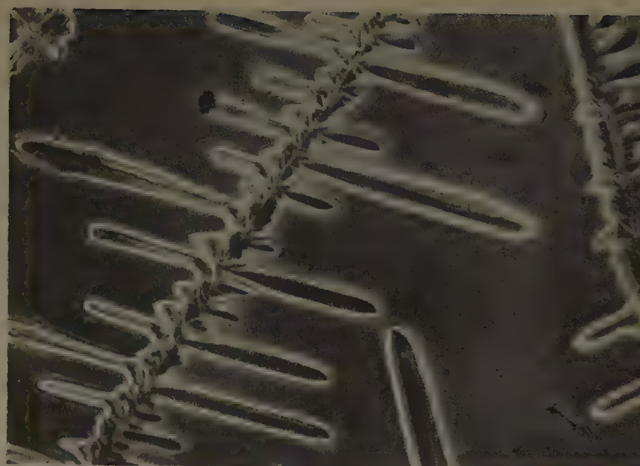
Il semble bien ainsi qu'il faille donner la prépondérance, dans le cas qui nous occupe, aux actions électriques et ceci nous amène à envisager l'effet HAMMARSTEN. Étudiant le comportement anormal des solutions de désoxyribonucléate du point de vue osmotique, HAMMARSTEN [23] constate que la pression osmotique est la plus faible quand le cation correspondant à l'ion désoxyribonucléique est le plus petit. Le rapport :

$$\frac{\text{Pression mesurée}}{\text{Pression calculée pour le sel non dissocié}}$$

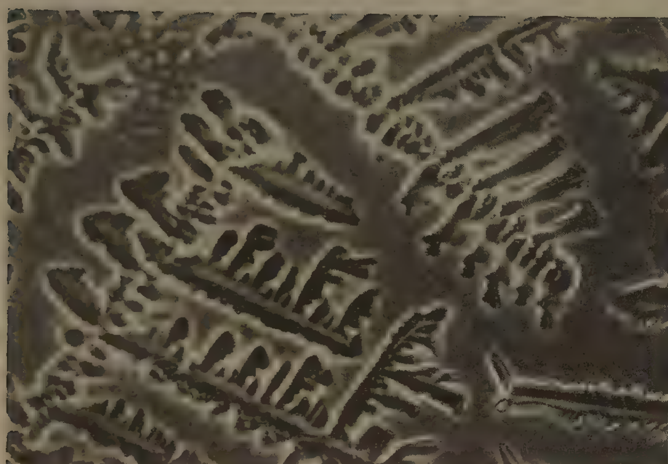
passe de 0,70 pour l'acide désoxyribonucléique, à 0,80 pour le désoxyribonucléate de sodium et 1,71 pour un cation : $(C_3H_7)_3\,NH$.

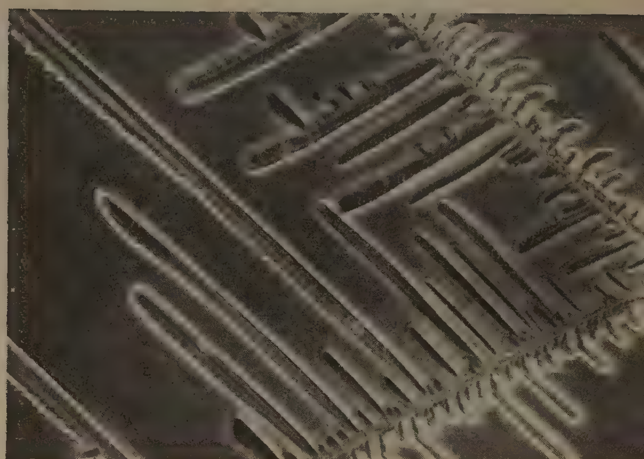
En appelant I_s l'ion désoxyribonucléique et I_1 les cations correspondants, HAMMARSTEN explique ce phénomène en supposant que les petits ions $I_1(H^+, Na^+)$ sont capables de pénétrer dans les ions I_s, et de devenir alors osmotiquement inactifs, tandis que les gros ions I_1 ne le peuvent pas. L'explication de HAMMARSTEN eut été parfaite si l'on n'avait pas eu des substances se comportant déjà anormalement du point de vue osmotique. Aussi K. LINDERSTRÖM-LANG [24] a-t-il établi sur des bases thermodynamiques une théorie utilisant les équations générales de GIBBS, et donnant une démonstration rigoureuse de l'effet HAMMARSTEN. En l'appliquant à notre problème expérimental, nous arrivons à la représentation suivante. Dans une solution de désoxyribonucléate de sodium, les gros ions I_s ne peuvent pas être considérés comme rigides ; en effet, soumis aux champs électriques des molécules d'eau, des ions sodium et surtout à leurs propres champs électriques mutuels, et sous l'influence du mouvement brownien, ils se déforment constamment. En mouvement incessant, ils se déplacent et s'entrecroisent, à tel point qu'en certains endroits des chaînes, la force de cohésion est d'origine ionique, tandis qu'entre ces emplacements, il peut y avoir répulsion. On n'a ni des micelles, ni des ions isolés, mais un réseau polymorphe et mobile, formé par l'enchevêtrement des molécules sous l'effet des multiples interactions d'origine électrique.



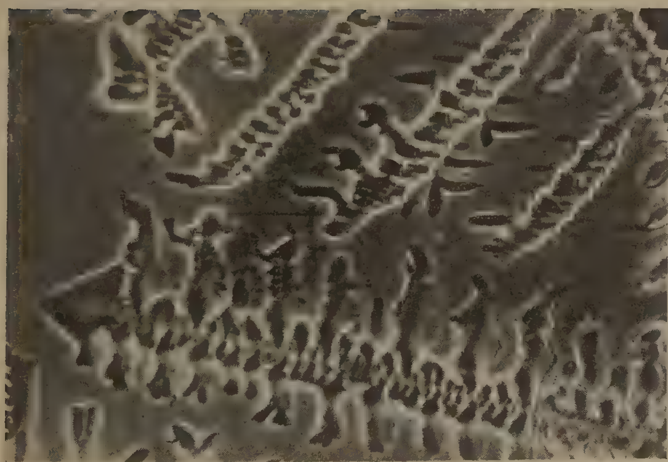


1 25°C 2





3 0° C 4



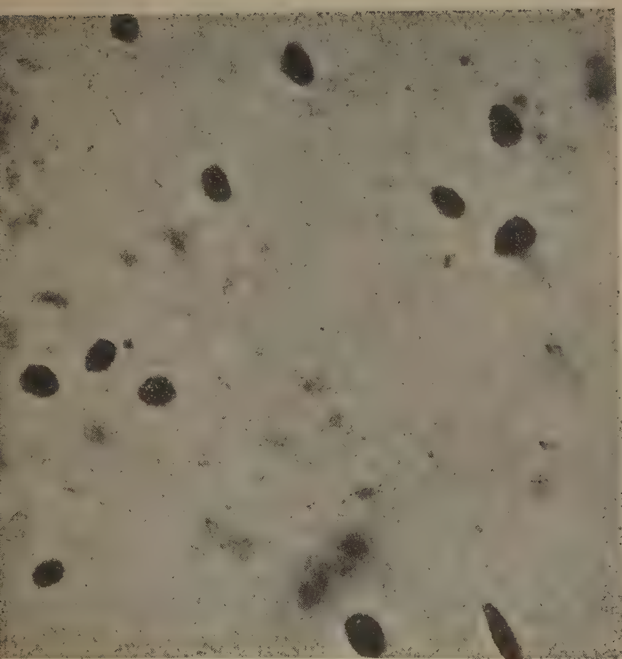


5 40°C 6

×37


1


2


3


4

x 12.000

Entre ces chaînes, circulent les ions sodium grâce à leur petite taille ; ils se déplacent comme des électrons dans un métal, non associés mais cependant liés, comme dans une solution d'un électrolyte ordinaire. Cependant, comme les champs électriques sont beaucoup plus forts, leur activité f_1 est plus petite que dans une solution électrolyte de même concentration. Circulant entre les gros ions I_s, leur charge positive produit un effet d'écran réduisant la répulsion électrostatique des anions. Leur petite taille, néanmoins, fait que les ions I_s restent relativement très près les uns des autres. La cohésion de la solution résultant de la répulsion électrostatique est donc forte et la viscosité élevée.

L'addition de chlorure de choline amène dans la solution des cations I_1 possédant une symétrie centrale prononcée et probablement un gros volume. Pour pouvoir circuler entre les ions I_s, ils sont obligés de les écarter. L'effet d'écran qu'ils pourraient alors jouer par diminution de la répulsion électrostatique entre deux ions I_s chargés négativement, résultant de l'apparition d'une charge positive entre eux, devient sans importance. En effet, l'écartement des ions I_s causé par l'encombrement spatial des gros ions I_1 est suffisant, suivant la loi de DEBYE [25] pour réduire déjà de façon considérable la répulsion électrostatique entre eux et, par là, la cohésion de la solution. Le mécanisme électrique de cette baisse de cohésion aurait donc, à son origine, une explication mécanique. Il en résulte que les forces de cohésion de la solution de désoxyribonucléate décroissant par addition de chlorure de choline, l'activité f_1 des ions I_1, f_s des ions I_s et le coefficient osmotique φ augmentent tandis que la viscosité diminue. Nous pouvons, de cette façon, expliquer le phénomène constaté dans nos expériences de viscosimétrie, et M. le Professeur K. LINDERSTRÖM-LANG nous a conseillé de l'interpréter ainsi.

Il est possible, cependant, de pousser plus loin l'explication de la baisse de viscosité provoquée par le chlorure de choline. Nous allons essayer de le faire sans nous méprendre, toutefois, sur le caractère purement spéculatif d'une telle interprétation à laquelle nous n'attribuerons que la valeur d'une hypothèse de travail. On peut, en effet, supposer que la diminution de cohésion de la solution, telle que la conçoit K. LINDERSTRÖM-LANG, donne à la molécule de désoxyribonucléate de sodium une certaine souplesse et qu'elle tend alors à réduire son asymétrie. L'enroulement de la molécule ne serait pas la cause essentielle de la baisse de viscosité, mais une conséquence de la perte d'interaction entre les molécules [27]. Nous avons essayé alors d'appliquer dans le cadre de cette hypothèse les formules mathématiques dérivées des travaux de SIMHA [12].

Nous supposerons donc que la viscosité intrinsèque d'une suspension d'ellipsoïdes allongés de révolution, de grand axe b et de petit axe a soit donnée par la formule :

$$\frac{[\eta]}{K} = \frac{(b/a)^2}{15\left[\left(\log_e \frac{2b}{a}\right) - \frac{3}{2}\right]} + \frac{(b/a)^2}{5\left[\left(\log_e \frac{2b}{a}\right) - \frac{1}{2}\right]} + \frac{14}{15}$$

K étant un facteur dépendant de l'hydratation. Nous définirons la viscosité intrinsèque suivant KRAEMER [30] :

$$[\eta] = \lim \left[\frac{\eta/\eta_0 - 1}{v}\right] v \rightarrow 0$$

v = fraction de volume vrai occupé par la substance. Pour les faibles concentrations, nous pourrons remplacer cette expression par :

$$[\eta] = \lim \left[\frac{\log_e \eta_r}{v}\right] v \rightarrow 0 \text{ LAUFFER } (^{28})$$

c'est-à-dire d'après nos conventions :

$$[\eta] = \lim \left[\frac{\eta_{sp}}{v}\right] v \rightarrow 0$$

Comme v dépend de l'hydratation et qu'elle nous est inconnue, nous définirons suivant MACHEBŒUF, BJORNHOLM et BARBU [29] une fraction de volume apparente :

$$G = m \,.\, v_1$$

m étant le poids sec par unité de volume et v_1 le volume spécifique partiel de la substance dissoute. Dans le cas d'une solution aqueuse de désoxyribonucléate de sodium, l'expérience donne pour :

$$v_1 \quad 1{,}12 \text{ cm}^3/\text{g. soit } v_1 \sim 1 \text{ cm}^3/\text{g.}$$

Le rapport G/v est fonction de l'hydratation, c'est-à-dire fonction de K ; nous pouvons donc écrire :

$$v = K \,.\, k \,.\, G$$

ce qui donne :

$$[\eta] = \frac{1}{K \,.\, k} \lim \left[\frac{\eta_{sp}}{G}\right]$$

$$= \frac{1}{v_1 \,.\, K \,.\, k} \lim \left[\frac{\eta_{sp}}{m}\right]$$

soit :

$$[\eta] \,.\, K \,.\, k = \lim \left[\frac{\eta_{sp}}{m}\right]$$

Or, l'expérience nous donne :

$$\lim \left[\frac{\eta_{sp}}{m}\right]$$

A un facteur de proportionnalité près, nous connaissons donc le produit de la viscosité intrinsèque par l'hydratation.

Il suffit alors de comparer deux solutions de désoxyribonucléate de sodium, l'une d'elles étant traitée par le chlorure de choline.

La figure 1 donne :

$$[\eta]_{\text{normal}} \cdot K \cdot k \geqslant 60$$

pour une solution aqueuse de désoxyribonucléate de sodium à 40° C ± 1° C, d'une part.

On mesure, d'autre part, la viscosité d'une solution de désoxyribonucléate de sodium en fonction de la concentration en sel par dilution d'une solution à 0,25 % traitée pendant 36 heures par 0,002 M de chlorure de choline. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

C g %	T°	η	η°	ηsp	$\frac{\eta\ sp}{C}$
0,062	40°	1,23	0,656	0,63	10,1
0,031	—	0,98	—	0,40	12,8
0,015	—	0,79	—	0,18	11,5
0,007	—	0,72	—	0,09	11,7

Il semble, dans ce cas, que la loi d'ARRHÉNIUS soit vérifiée, ce qui nous permet donc d'écrire :

$$[\eta]_{\text{choline}} \cdot K \cdot k = 12$$

Comparons alors les expressions suivantes :

$$[\eta]_{\text{normal}} \cdot K \cdot k \geqslant 60$$

$$[\eta]_{\text{choline}} \cdot K \cdot k = 12$$

Si nous admettons, ce qui est vraisemblable, que le degré d'hydratation n'a pas varié de façon sensible pendant le processus de reploiement de la molécule, nous pouvons déduire que :

$$5\ [\eta]_{\text{choline}} \leqslant [\eta]_{\text{normal}}$$

ou encore :

$$5\ \frac{[\eta]_{\text{choline}}}{K} \leqslant \frac{[\eta]_{\text{normal}}}{K}$$

En nous reportant alors à la formule de SIMHA et aux tables de MEHL, ONCLEY et SIMHA (31), nous voyons que :

$$(b/a)_{\text{choline}} < (b/a)_{\text{normal}}$$

Le traitement par le chlorure de choline aurait donc pour effet, d'après les hypothèses que nous nous sommes fixées, de réduire l'excentricité des molécules de désoxyribonucléate de sodium.

Cette réduction d'asymétrie peut être très importante. Si l'on admet en effet, à titre d'exemple, d'après les données bibliographiques citées plus haut, que $(b/a)_{\text{normal}} = 200$ pour du désoxyribonucléate de sodium non traité par le chlorure de choline, on a :

$$\frac{[\eta]_{\text{normal}}}{K} = 1.222 \text{ donc } \frac{[\eta]_{\text{choline}}}{K} \sim 240$$

ce qui donne $(b/a) \sim 80$.

Si nous adoptons alors le point de vue de JACOBSON, nous devrons apporter quelques modifications à nos calculs. En effet, la contraction de la molécule de désoxyribonucléate de sodium sous l'action du chlorure de choline amène une réduction de la distance séparant les bases qui se rapproche de 3, 4 Å et l'accord entre le motif de surface de la molécule et la trame de l'eau liée devient moins parfait. Le moule d'eau d'hydratation périphérique du type glace tend alors à se disloquer et de l'eau primitivement liée est libérée. Ce processus réduit alors la concentration en agrégats macromoléculaires hydratés et la pression osmotique baisse. La régularité du réseau aqueux est fortement affectée et il se produit une diminution de rigidité, cause de la baisse de viscosité. Le facteur d'hydration K ne peut plus alors être considéré comme constant. Il décroît légèrement et ceci explique que la réduction d'asymétrie soit, en réalité, moins importante que ne le laissait prévoir le calcul. Il n'en reste pas moins certain que la molécule se raccourcit et ceci apparaît de façon très nette dans les résultats de l'effet MAXWELL et de la diffusion de la lumière comme nous le verrons.

Une dernière hypothèse pourrait rendre compte de la baisse de viscosité, celle d'une dépolymérisation du désoxyribonucléate de sodium. Nous avons déjà dit qu'elle était fort improbable puisque l'addition de sels neutres n'augmentait pas la deuxième dissociation de l'acide phosphorique et ne semblait pas toucher aux liaisons internucléotides. Les expériences d'ultracentrifugation vont nous permettre d'écarter définitivement l'idée d'une dépolymérisation.

EXPÉRIENCES D'ULTRA-CENTRIFUGATION

Nous avons déterminé les constantes de sédimentation, grâce à l'ultra-centrifugeuse optique de THE SVEDBERG du laboratoire de recherches de la CARLSBERG Bryggerierne, à Copenhague.

1. Technique.

Le gradient de concentration était déterminé en photographiant une échelle micrométrique à travers la solution suivant la méthode usuelle. La vitesse angulaire de la centrifugeuse durant les mesures était constante à 10^{-4} près. La température du rotor

donnée par un couple thermoélectrique à 0,1° C près ne variait guère que de 0,5° C pour une ultra-centrifugation de deux heures. Les lectures des divisions du micromètre, effectuées au microscope comparateur, étaient données avec une précision de 1 micron.

Une partie des expériences a été conduite en présence de tampon CO_3NaH à 0,1 M, l'autre partie sans tampon.

2. Résultats expérimentaux.

1. Mesures effectuées en présence de tampon bicarbonate.

Dans une première série de mesures, nous avons opéré suivant Butler [33] en présence de tampon bicarbonate 0,1 M.

a) *Ultra-centrifugation U. C. 224 (fig. 7).*

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,1225 % dans CO_3NaH à 0,1 M. pH = 8,28.

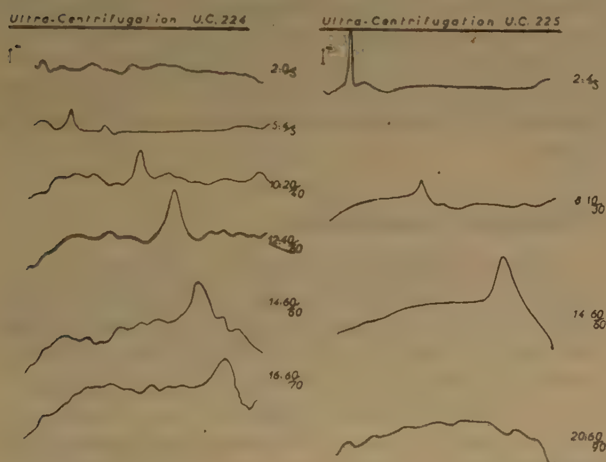


Fig. 7. — Déplacement en fonction du temps, par rapport au ménisque *m*, du front de sédimentation pendant des ultra-centrifugations effectuées en présence de tampon CO_3NaH 0,1 M. — *U. C.* 224 : solution de désoxyribonucléate de sodium. ***U. C.* 225 : solution identique traitée 30 minutes à 40° C par du chlorure de choline à 0,002 M.**

La constante de sédimentation donnée par le calcul est de :

$$S_{20} = 8,7 \times 10^{-13}$$

b) *Ultra-centrifugation U. C. 225 (fig. 7).*

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,245 % dans l'eau distillée traitée par 0,002 M de chlorure de choline pendant 30 minutes à 40° C. Au moment de la centrifugation, on ajoute un volume égal de CO_3NaH à 0,2 M. La solution centrifugée est donc une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,1225 % dans CO_3NaH à 0,1 M, contenant 0,001 M de chlorure de choline. pH = 8,31.

Le calcul donne :

$$S_{20} = 8,8 \times 10^{-13}$$

c) *Ultra-centrifugation U. C.* 236.

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée traitée par 0,002 M de chlorure de choline pendant 8 jours à 40° C ± 1° C en conditions stériles. Au moment de la mesure, on ajoute un volume un peu supérieur de CO_3NaH à 0,2 M. La solution centrifugée est à 0,1225 % dans CO_3NaH à 0,1 M. pH = 8,45 :

$$S_{20} = 8,6 \times 10^{-13}$$

La comparaison des ultra-centrifugations U. C. 224, 225 et 236 montre que l'addition de chlorure de choline à la solution aqueuse de désoxyribonucléate de sodium ne modifie pas la constante de sédimentation. On peut cependant se demander si la présence d'électrolyte, due au tampon bicarbonate, ne masque pas l'effet du chlorure de choline seul. Aussi, dans une deuxième série d'expériences, nous avons opéré sans milieu tampon.

2. Mesures effectuées sans milieu tampon.

Les mesures sont effectuées sur des solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium.

a) *Ultra-centrifugation U. C. 228 (fig. 8).*

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée. pH = 6,30. Indice de réfraction : 1,33.285 à 20°,0 C :

$$S_{20} = 6,7 \times 10^{-13}$$

b) *Ultra-centrifugation U. C. 229 (fig. 8).*

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée, traitée pendant 15 heures à 20°,0 C ± 0°, 1 C par 0,002 M de chlorure de choline. pH = 5,78. Indice de réfraction : 1,33.308 à 20°,0 C :

$$S_{20} = 7 \times 10^{-13}$$

On peut encore affirmer, en tenant compte des erreurs expérimentales, que la constante de sédimentation des solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium ne varie pas par addition de chlorure de choline.

3. Interprétation théorique des Résultats d'Ultra-centrifugation.

De nombreuses mesures de la constante de sédimentation de l'acide désoxyribonucléique ([33]) ont montré qu'elle variait beaucoup avec la concentration. Certains auteurs ont essayé d'interpréter la relation entre la constante de sédimentation et la concentration en supposant que les solutions d'acide désoxyribonucléique sont constituées par un feu-

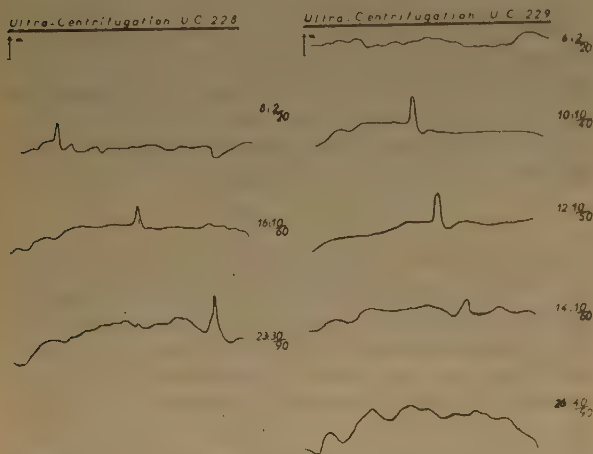


Fig. 8. — Déplacement en fonction du temps, par rapport au ménisque *m*, du front de sédimentation pendant des ultra-centrifugations effectuées sans milieu tampon. — *U. C.* 228 : solution de désoxyribonucléate de sodium. *U. C.* 229 : solution identique traitée 15 heures à 20° C par du chlorure de choline à 0,002 M.

trage de particules de section transversale appropriée ([34]). De toutes façons, l'extrapolation de S^o_{20} est extrêmement délicate et les données que l'on peut en retirer pour la détermination du poids moléculaire sont incertaines. Nous verrons qu'en plus, les expériences de diffusion ne permettent pas de connaître le coefficient de friction. Il est donc pratiquement impossible de calculer le poids moléculaire avec certitude.

La connaissance de S_{20} permet néanmoins de savoir si le poids moléculaire varie ou reste constant. En effet, s'il y a dépolymérisation de la macromolécule, S_{20} ne reste pas constant, mais diminue. C'est ainsi qu'en traitant des solutions de désoxyribonucléate de sodium par des radiations ionisantes et par des substances radiomimétiques, Butler et Smith ([32], [35]) constatent une baisse importante de la constante de sédimentation (S^o_{20} passe de 13,5 à 10) qu'ils attribuent à une dégradation de la molécule. Un raisonnement identique nous permet d'affirmer que l'addition de chlorure de choline aux solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium, n'entraîne pas de modifications du poids moléculaire car de plus, comme nous le verrons, la constante de diffusion ne semble pas varier.

L'hypothèse d'une dépolymérisation du désoxyribonucléate doit donc être écartée.

EXPÉRIENCES DE DIFFUSION

A la suite des mesures de la constante de sédimentation, nous avons essayé de connaître la constante de diffusion. Dans ce but, nous avons laissé diffuser des solutions de désoxyribonucléate de sodium contre leur solvant.

1. Technique.

Dans une cellule à diffusion, on superpose à la solution une quantité égale de solvant après avoir fermé le diaphragme. L'ensemble est alors plongé dans un bain thermostatique à 20° C. La méthode d'observation du front de diffusion est la même que celle du front de sédimentation. On photographie une échelle micrométrique à travers la solution avec une lumière jaune-verte sur une plaque spectrographique. On suit la diffusion en prenant une trentaine de photographies s'échelonnant sur 5 ou 6 jours.

2. Résultats Expérimentaux.

Nous nous bornerons à décrire qualitativement le phénomène de diffusion. En effet, la forme asymétrique des courbes obtenues ne permet pas, suivant M. le Professeur K. O. Pedersen, de calculer la constante de diffusion. Certains auteurs, cependant, comme Ogston ([36]) ont calculé D^o_{20}, mais il est à craindre que les valeurs obtenues soient sans grande signification.

1. Diffusion D. 048 (fig. 9).

Diffusion à 20°,0 C ± 0°2 C contre de l'eau distillée d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,245 % dans l'eau distillée et de pH = 6,72.

Les courbes de la figure 9 montrent deux caractéristiques importantes de la diffusion du désoxyribonucléate de sodium :

— le front de diffusion, au lieu de s'estomper sur place comme dans les diffusions de la plupart des corps, se déplace avec le temps en avançant dans le solvant. Tout se passe comme s'il y avait gonflement de la solution de désoxyribonucléate par imbibition au contact de l'eau ;

— la courbe de diffusion est asymétrique avec une bordure très aiguë, presque verticale du côté du solvant. Cette asymétrie persiste lors de l'avancée du front de diffusion. Il semble que, si la pénétration

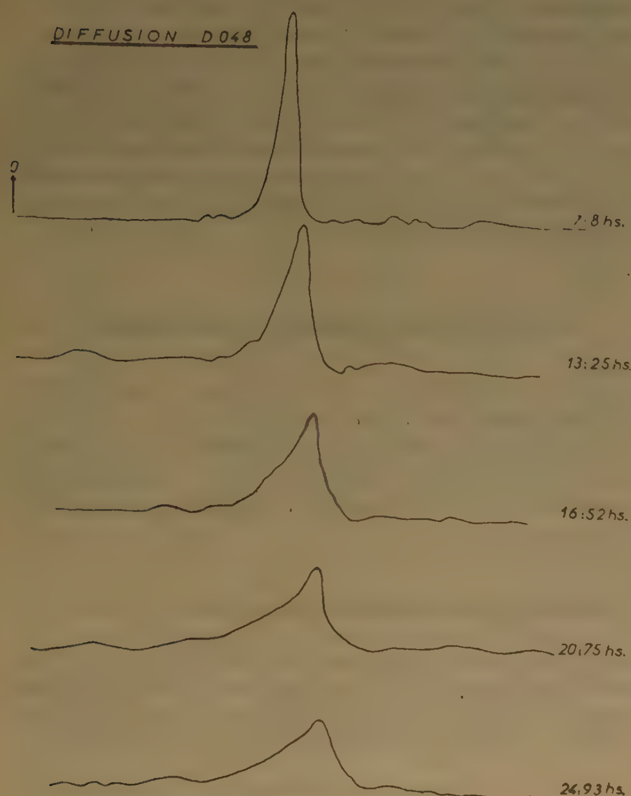


Fig. 9. — Déplacement en fonction du temps, par rapport au zéro situé du côté de la solution, du front de diffusion d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,245 % dans l'eau distillée, diffusant contre de l'eau distillée à 20°0 C ± 0°1 C.

de l'eau dans la solution est aisée, les molécules de désoxyribonucléate par contre ne puissent se désolidariser les unes des autres et restent reliées très fortement entre elles.

2. Diffusion D. 049 (fig. 10).

Diffusion à 20°,0 C ± 0°2 C contre une solution à 0,002 M de chlorure de choline dans l'eau distillée, d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée traitée préalablement par 0,002 M de chlorure de choline à 40° C ± 1° C, pendant 8 jours en conditions stériles. pH = 7,39. Indice de réfraction : 1,33.335 à 20°,0 C.

Cette expérience montre le même phénomène, la diffusion ayant les mêmes caractéristiques.

3. Interprétation Théorique des Expériences de Diffusion.

Reprenant une constatation de Butler [37], nous avons voulu voir si le déplacement du front de diffusion avec le temps suivait la relation donnée par Robinson [38] pour le gonflement di-dimensionnel des gels, c'est-à-dire s'il était proportionnel à $\sqrt{t}$.

Si l'on porte graphiquement x_m en fonction de $\sqrt{t}$, on obtient des droites (fig. 11). L'avancée du front de diffusion dans le solvant est donc une fonction linéaire de $\sqrt{t}$. Ceci concorde avec les travaux de Butler *(loc. cit.)*.

Butler, cependant, déclare que le « swelling effect » est une propriété des solutions de désoxyribonucléate de sodium sans électrolytes. Il proviendrait alors de la répulsion mutuelle des ions désoxyribonucléiques qui serait la cause de l'expansion du gel. L'addition d'électrolytes à concentration assez importante, provoquant une neutralisation locale des charges, supprimerait cette tendance à l'expansion et le front de diffusion resterait alors

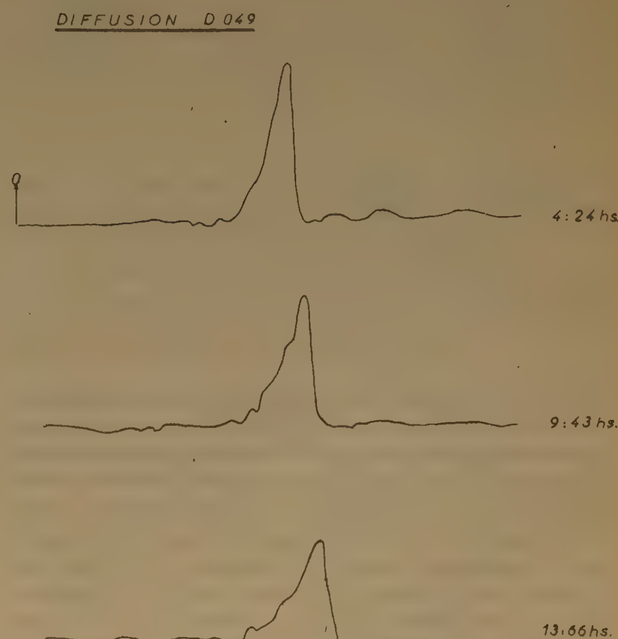


Fig. 10. — Déplacement en fonction du temps, par rapport au zéro situé du côté de la solution, du front de diffusion d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,245 % dans l'eau distillée, traitée pendant 8 jours par 0,002 M de chlorure de choline à 40° C en conditions stériles et diffusant contre une solution à 0,002 M de chlorure de choline dans l'eau distillée (température : 20°0 C ± 1° C).

stationnaire. Cette explication ne nous semble pas pouvoir être retenue. Nous constatons, en effet, que l'addition de faibles quantités de chlorure de choline, non seulement n'affecte pas le phénomène de migration, mais de plus augmente considérablement la vitesse d'avancée du front de diffusion.

Il nous semble que l'on peut alors donner l'explication suivante. Dans une solution de désoxyribonucléate de sodium sans électrolyte, les gros ions I_s se repoussent électriquement et la solution présente alors une forte rigidité. Quand cette solution est mise à diffuser contre de l'eau distillée, l'eau tend à la diluer par simple effet osmotique. Suivant la

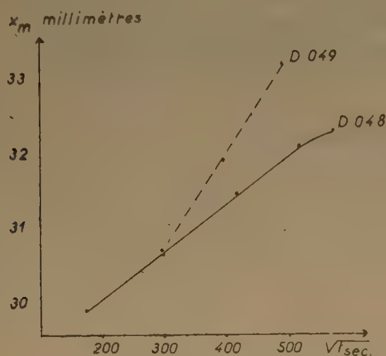


Fig. 11.

théorie de NERNST, les molécules de désoxyribonucléate de sodium ont tendance à se mettre en mouvement en sens contraire de l'eau. Mais, du fait même de la rigidité de la solution, seules les molécules de la surface de diffusion sont relativement libres et peuvent se déplacer. L'eau, au contraire, pénètre assez facilement dans la solution colloïdale. Il s'ensuit un gonflement de la solution qui déplace le front de diffusion du côté du solvant. Ce front même va être de ce fait extrêmement redressé et la courbe de diffusion sera asymétrique. Néanmoins, la présence d'une certaine quantité d'eau liée autour des macromolécules et le caractère hautement structural de la solution ne permettent pas à l'eau de circuler très librement.

Si l'on traite alors la solution par le chlorure de choline, les interactions électriques deviennent moins importantes et la molécule tend à s'arrondir. La solution conserve néanmoins un aspect structural, ce qui explique que la courbe de diffusion reste asymétrique. Toutefois, comme nous l'avons vu dans l'interprétation des résultats viscosimétriques, la quantité d'eau liée est moins grande et, d'après le schéma de JACOBSON, l'eau périphérique d'imbibition présente une structure beaucoup plus lâche et une rigidité plus faible. On peut alors concevoir que, lors du processus de diffusion, la pénétration du solvant dans la solution est plus facile par suite de la moins grande cohésion de l'eau liée, et que la circulation d'eau libre entre les agrégats macromoléculaires hydratés est ainsi facilitée. La conséquence est un gonflement plus rapide de la solution, expliquant la migration accélérée du front de diffusion et l'asymétrie encore plus prononcée de la courbe. En effet, le déplacement du front de diffusion serait alors trop rapide pour permettre aux molécules de désoxyribonucléate de pénétrer suffisamment dans le solvant.

EXAMENS EN LUMIÈRE POLARISÉE

Dans les expériences qui précèdent, nous avons vu qu'il fallait attribuer à la molécule de désoxyribonucléate de sodium une structure asymétrique. Il est donc logique de penser que les solutions de désoxyribonucléate se montrent anisotropes vis-à-vis de la lumière.

1. Diffusion de la lumière à angle droit.

Les travaux de CABANNES ont montré que la lumière diffusée à 90° par une solution n'est, en général, pas complètement polarisée. On introduit alors un facteur ρ, dit facteur de dépolarisation : $\rho = \frac{i}{I}$ i et I étant respectivement l'intensité des vibrations parallèle et perpendiculaire au rayon incident. La mesure de ρ fournit alors une mesure de l'anisotropie des molécules. Si $\rho = 0$, les molécules peuvent être considérées comme sphériques. Si ρ augmente, l'asymétrie moléculaire augmente. Dans le cas de l'action du chlorure de choline, notre hypothèse de raccourcissement devait se traduire par une diminution de ρ avec le temps, après addition du chlorure de choline.

TECHNIQUE. — Environ 20 centimètres cubes de solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée sont placés dans un petit flacon parfaitement cylindrique. On éclaire en lumière parallèle suivant l'axe du flacon. Une cellule photoélectrique, placée à 90° et dont le champ est limité par un ensemble de deux diaphragmes, reçoit la lumière diffusée. On intercale entre le flacon et la cellule un filtre polaroïd. Pour la position 0°, son plan de polarisation est parallèle aux rayons incidents. Pour la position 90°, il leur est perpendiculaire. On prend les indications données par la cellule comme valeurs des éclairements.

Résultats expérimentaux.

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée traitée par 0,01 M de chlorure de choline à 40° C.

Temps	T° C solution	dt minutes	I analyseur à 0°	i analyseur à 90°	$\rho = \frac{i}{I}$
23 × 53					
20 h. 16	40°	0	12,5	39,0	0,32
20 h. 17	- -	1	addition de chlorure de choline		**0,01 M**
20 h. 46	·	30	13,5	44,0	0,30
21 h. 16	- –	60	13,5	44,0	0,30
24 × 53					
9 h. 45		809	10,5	36,5	0,29
13 h. 30	–	1.194	11,5	40,0	0,29
25 × 53					
16 h. 55	–	2.839	12,0	41,0	0,29
26 × 53					
9 h. 15	- ·	3.819	10,7	37,8	0,28
28 × 53					
16 h. 50		7.154	8,0	37,0	0,22

L'addition de chlorure de choline provoque donc une baisse du facteur de dépolarisation. Nous pouvons donc conclure qu'elle entraîne une réduction d'asymétrie de la molécule. Notre hypothèse de raccourcissement de la molécule se trouve donc vérifiée.

2. Biréfringence d'écoulement.

Technique. — Le gradient de vitesse est appliqué à la solution étudiée en la plaçant entre deux cylindres coaxiaux, celui du centre étant mobile. Le liquide entraîné par le cylindre mobile s'écoule dans l'espace compris entre les cylindres. On éclaire la solution parallèlement à l'axe des cylindres avec de la lumière polarisée horizontalement dans un plan passant par cet axe. La lumière est reçue dans un microscope polarisant et la biréfringence mesurée par intercalation d'une lame de gypse donnant la teinte sensible n° 1 en nicols croisés. On déduit la biréfringence de la variation de teinte observée. Epaisseur de la solution : 25 millimètres.

Résultats expérimentaux.

Solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée traitée par 0,002 M de chlorure de choline à 40° C.

La position des axes lent et rapide dépend du sens d'écoulement.

On prend pour valeur du retard la moyenne des retards introduits par la solution quand elle s'écoule dans le sens trigonométrique et dans le sens contraire.

La forte biréfringence d'écoulement, montrée par le désoxyribonucléate de sodium pur, est une preuve de l'asymétrie de la molécule et c'est ainsi que l'interprètent la plupart des auteurs comme Schwander et Cerf [40]. Il s'agit là d'une action certaine des acides et des bases sur les ponts hydrogène. Toutefois, nous limitant à l'action des sels neutres,

Temps	dt minutes	Retard introduit en millimicrons	Biréfringence
11 heures 15		180	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$
11 heures 40	0	Addition de chlorure de choline 0,002 M	
11 heures 42	2	100	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
11 heures 44	4	60	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$
11 heures 46	6	50	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
11 heures 48	8	50	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
11 heures 50	10	50	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$

nous n'aurons pas à l'envisager. Nos résultats expérimentaux montrent que l'addition de chlorure de choline diminue fortement la biréfringence d'écoulement. Ceci concorde avec les travaux de Greenstein et Jenrette [41], Snellman et Widstrom [42], Cohen [43] et Rowen [44] qui ont étudié l'action de chlorure de sodium sur l'effet Maxwell.

Greenstein et Jenrette observent, en effet, une disparition presque totale de la biréfringence d'écoulement par addition de 4 M de chlorure de sodium. Cette baisse de biréfringence doit être interprétée comme résultant d'un raccourcissement de la molécule et Rowen évalue ce raccourcissement à 40 % quand la force ionique de la solution passe de 0 à 2×10^{-2} N. Par contre, Greeth, Gulland et Jordan [10] n'observent qu'une décroissance très faible de la biréfringence d'écoulement pour 4 M de ClNa et Schwander et Signer [45] admettent qu'elle est indépendante de la concentration en sels dans un large domaine. D'après nos résultats expérimentaux, nous adopterons de préférence l'explication de Rowen en admettant que l'action d'un sel comme le chlorure de choline provoque une contraction de la molécule.

3. Examens cristallographiques en contraste de phase et en lumière polarisée.

Souvent, des substances cristallisent dans un système qui n'est pas très éloigné de la forme fondamentale de la molécule. On peut, du moins,

affirmer que si une action chimique ou physique modifie la forme des molécules d'une substance donnée, il est fort probable que les cristaux qu'elle fournit diffèrent de ceux que l'on obtient à partir de la substance initiale.

C'est pourquoi nous avons essayé de faire cristalliser les solutions de désoxyribonucléate.

Technique. — Une goutte de solution traitée ou non par le chlorure de choline à une température donnée est déposée sur une lame de verre parfaitement propre. On laisse l'évaporation se faire en étuve à 40° C. On dépose alors sur le résidu une goutte d'huile de vaseline. La préparation est ensuite passée sous vide pendant 30 minutes pour éliminer les bulles d'air occasionnelles. On monte et on lute à la paraffine. Les cristaux sont ensuite examinés au microscope à contraste de phase et au microscope polarisant.

Résultats expérimentaux.

1. Cristaux d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée conservée à des températures variées pendant 5 heures. Photographies 1, 3 et 5, planche 1 : microscope à contraste de phase.

Les cristaux sont bien constitués et assemblés en réseaux. Ils ont une forme pectinée. Le froid semble empâter un peu les formes cristallines. La chaleur donnerait une tendance à la cyclisation. Dans tous les cas, les angles de répétition sont égaux à 78°. La biréfringence est très faible ; les axes cristallographiques coïncident avec l'allongement du cristal et sa perpendiculaire. Le pourtour des cristaux a une biréfringence un peu plus forte.

2. Cristaux d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée traitée par 0,01 M de chlorure de choline pendant 5 heures à, des températures variées. Photographies 2, 4 et 6 planche 1 : microscope à contraste de phase.

On constate une purification des formes cristallines. Les cristaux sont alors très réguliers. Aux forts grossissements, ils montrent une structure en lamelles imbriquées disposées sur deux rangs parallèles, avec leur grande diagonale dans le sens de l'allongement. Sur ces lamelles se greffent, de part et d'autre, les cristaux secondaires constitués de la même façon. Les angles de répétition augmentent avec la température : 72° à 0° C, 75° à 25° C et 84° à 40° C. Les cristaux sont faiblement biréfringents. Les axes cristallographiques coïncident avec la direction d'allongement et sa perpendiculaire. L'allongement est négatif.

Interprétation théorique.

L'addition de chlorure de choline purifie les formes cristallines, mais ne change pas le motif structural. On peut donc admettre que le chlorure de choline favorise la cristallisation, peut-être en abaissant les interactions entre agrégats particulaires et en rendant la forme moléculaire plus régulière, par exemple en l'ovalisant. Il faut noter en plus que la choline syncristallise avec le désoxyribonucléate de sodium. L'orientation de ces cristaux n'est pas due aux conditions d'étalement, mais est une caractéristique propre du désoxyribonucléate de sodium. En effet, la cristallisation sur une surface active (mica fraîchement clivé) ne donne pas lieu à un phénomène d'épitropie, les cristaux conservant la même forme.

EXAMENS AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

Les très forts grossissements donnés par le microscope électronique ont permis d'aborder le problème de la structure des macromolécules. Aussi, avons-nous employé cette technique pour essayer de suivre les variations de forme des molécules de désoxyribonucléate de sodium lors du traitement par le chlorure de choline.

1. Technique.

La solution à étudier est diluée dix fois avec de l'eau distillée avant l'examen. On dépose alors une goutte de la dilution sur une membrane porte-objet en formwar, puis on pompe latéralement avec du papier-filtre pour ne déposer sur le porte-objet qu'une couche très mince de liquide et on laisse sécher. La préparation est mise ensuite sous une cloche à vide et ombrée suivant la technique de Wyckoff par projection de palladium. On examine au microscope électronique et on photographie directement sur film.

2. Résultats expérimentaux.

Nous avons examiné un échantillon d'une solution de désoxyribonucléate de sodium à 0,250 % dans l'eau distillée, traitée par 0,002 M de chlorure de choline à 40° C pendant 5 heures. Planche 11 (1, 2, 3, 4).

Les photographies montrent des particules en forme d'ellipsoïdes. La taille des particules varie suivant la partie de la préparation examinée :

Photographie n° 1 : 2,5 μ sur 0,6 μ
Photographie n° 2 : 1,0 μ sur 0,5 μ
Photographie n° 3 : 0,5 μ sur 0,4 μ
Photographie n° 4 : 0,35 μ sur 0,15 μ

Ceci tient probablement aux conditions locales de dessication. Néanmoins, on constate que la forme générale des particules reste une forme ellipsoïdale. Les particules représentent certainement des agrégats macromoléculaires et on peut supposer qu'elles reproduisent assez grossièrement la forme même des molécules.

Or, des travaux antérieurs effectués au microscope électronique sur des solutions de désoxyribonucléate de sodium sans électrolyte ont montré une structure fibrillaire. OSTER et NIXON (46) trouvent des fibres de 50 A de diamètre. SCOTT (47) sur du désoxyribonucléate préparé suivant la technique de POLLISTER obtient pour des solutions très diluées, des fibrilles ramifiées, très fines et parfois longues de 3 μ. ROBLEY C., WILLIAMS (48) utilisant la technique du freeze-drying obtient aussi des fibres. Cependant, d'autres comme BAYLEY (49) observent des globules et BAYLEY interprète ces images en supposant un enroulement serré des fibres. Récemment enfin, ROWEN, EDEN et KAHLER (50) ont trouvé pour du désoxyribonucléate de sodium un aspect intermédiaire entre celui d'un globule et d'un bâtonnet. On peut donc admettre que, si le désoxyribonucléate de sodium en l'absence d'électrolyte présente une structure fibrillaire, il peut sous l'influence de sels neutres donner des images électroniques en forme d'ellipsoïdes ; dans notre problème expérimental, il semble bien que l'observation d'ellipsoïdes allongés soit une confirmation de l'hypothèse d'un raccourcissement moléculaire, consécutif à l'action du chlorure de choline. Il se produirait peut-être en plus un pelotonnement des molécules.

DISCUSSION

Les diverses expériences que nous avons réalisées nous ont permis d'établir un certain nombre de caractères du désoxyribonucléate de sodium. Nous avons vu qu'en solution, il est vraisemblable qu'il se forme des agrégats macromoléculaires par association à la fois longitudinale et transversale des molécules. Ces agrégats macromoléculaires, par suite de leur structure de surface, annexent une partie de l'eau environnante et l'ordonnent en une structure régulière. Une partie de l'eau de dissolution se trouve ainsi liée à la substance dissoute. De plus, les groupes de gros ions se repoussent mutuellement par suite de leur forte charge électrique. La rigidité de la solution est alors très grande et ceci se manifeste par une viscosité et une constante de sédimentation élevées, ainsi qu'un front de diffusion asymétrique. En outre, la solution présente une anisotropie optique prononcée et donne, par évaporation, des cristaux asymétriques. On peut alors concevoir une solution de désoxyribonucléate de sodium comme un liquide contenant des macromolécules ou agrégats macromoléculaires fortement asymétriques, soumis à de multiples interactions électriques et possédant ainsi un caractère hautement structural.

C'est dans le cadre de cette conception qu'il nous faut maintenant envisager l'action du chlorure de choline. Le chlorure de choline, par sa nature d'électrolyte, amène dans la solution un grand nombre d'ions. Par là même, les interactions électriques auront tendance à s'atténuer. De plus, l'ion positif est un ion de grande taille, à symétrie centrale, par encombrement mécanique il disloque plus ou moins le réseau macromoléculaire. Ceci, joint à l'effet d'écran que sa charge positive provoque par son apparition entre des charges négatives, va réduire encore plus la répulsion électrostatique. La cohésion de la solution s'en trouve fortement affectée et la viscosité baisse. Il n'est pas impossible alors d'imaginer que la molécule de désoxyribonucléate, libérée de ses contraintes électriques, tende à évoluer vers une forme plus stable et se raccourcisse en réduisant son asymétrie, peut-être par spiralisation. Cette contraction aurait pour effet d'abaisser encore la viscosité et de réduire la biréfringence d'écoulement. Les molécules présentant ainsi une anisotropie moins prononcée, la dépolarisation de la lumière diffusée à 90° est moins intense.

D'après le schéma de JACOBSON, on peut supposer de plus que la contraction moléculaire diminue la quantité d'eau liée par phénomènes de surface. L'hydratation de la molécule en solution se trouve modifiée et il faut en tenir compte dans l'application de la formule de SIMHA. On doit alors envisager une réduction d'anisotropie moins importante. La diminution de la quantité d'eau liée expliquerait aussi le gonflement plus rapide de la solution de désoxyribonucléate au contact de l'eau. Les molécules d'eau pénètrent alors plus facilement dans la solution traitée par le chlorure de choline ; on peut interpréter, de cette façon, la migration accélérée du front de diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) THOMAS J. A. — *Ann. Phys. et Physicochim. biol.* (1936), **12**, 13-47 ; *Ann. Sc. nat. (Zool.)*, 11e série (1938), **1**, 209-579.

(2) PAULING L. et COREY R. B. — *Nature* (1953), **171**, 346 ; *Proc. U. S. Nat. Acad. Sci.* (1953), **39**, 84.

(3) WATSON J. D. et CRICK F. H. C. — *Nature* (1953), **171**, 737.

(4) JACOBSON B. — *Nature* (1953), **172**, 666.

(5) GULLAND J. M., BARKER et JORDAN D. O. — *Ann. Rev. Biochem.* (1945), **14**, 175.

(6) MIRSKY A. E. et POLLISTER A. W. — *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* (1942), **28**, 344.

MIRSKY A. E. et POLLISTER A. W. — *Biol. Symposia* (1943), **10**, 24 ; *Trans. N. Y. Acad. Sci.* (1945), **5**, 190.

(7) GULLAND J. M., JORDAN D. O. et THRELLFALL C. J. — *J. Chem. Soc.* (1947), 1129.
(8) SEVAG, LACKMAN et SMOLENS. — *J. Biol. Chem.* (1938), **124**, 425.
(9) COSGROVE D. J. et JORDAN D. O. — Inédit.
(10) CREETH J. M., GULLAND J. M. et JORDAN D. O. — *J. Chem. Soc.* (1947), 1141.
(11) NEEDHAM, KLEINZELLER, MIALL, DAINTY, NEEDHAM et LAWRENCE. — *Nature* (1942), **150**, 46.
(12) SIMHA R. — *J. Phys. Chem.* (1940), **44**, 25.
(13) SIGNER R., CASPERSSON T. et HAMMARSTEN E. — *Nature* (1938), **141**, 122.
(14) KAUSCHE G. A., GUGGISBERG H. et WISLER A. — *Naturwiss.* (1939), **27**, 303.
(15) JORPES E. — *Biochem. J.* (1934), **28**, 2102.
STENHAGEN E. et THORELL T. — *Trans. Faraday Soc.* (1939), **35**, 743.
GULLAND J. M., JORDAN D. O. et TAYLOR H. F. W. — *J. Chem. Soc.* (1947), 1131.
SIGNER R. et SCHWANDER H. — *Helv. Chim. Acta* (1949), **32**, 853.
(16) VILBRANDT et TENNENT. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1943), **65**, 1806.
(17) GREENSTEIN J. P. et JENRETTE W. V. — *Cold Spr. Harb. Sym. Quan. Biol.* (1941), **9**, 236.
(18) CONWAY B. E. et BUTLER J. A. V. — Inédit.
(19) PRICE C. W. et LEWIS W. C. M. — *Trans. Faraday Soc.* (1933), **29**, 775.
(20) FUOSS R. M. et STRAUSS U. P. — *J. Polymer. Sci.* (1948), **3**, 602.
(21) JORDAN D. O. — *Trans. Faraday Soc.* (1950), **46**, 792.
KATCHALSKY A. — *J. Polymer. Sci.* (1951), **7**, 393.
(22) KRASNY-ERGEN W. — *Kolloid Z.* (1936), **74**, 172.
(23) HAMMARSTEN E. — *Biochem. Zeitschr.* (1924), **144**, 383.
HAMMARSTEN H. — *Biochem. Zeitschr.* (1924), **147**, 481.
(24) LINDERSTROM-LANG K. — *Compt. rendus d. Lab. Carlsberg* (1926), **16**, n° 6.
(25) DEBYE. — *Physik. Zeitschr.* (1920), **21**, 178.
(26) VALLET G. et SCHWANDER H. — *Helv. Chim. Acta.* (1949), **32**, 2508.
(27) CREETH J. M., GULLAND J. M. et JORDAN D. O. — *J. Chem. Soc.* (1948), **1382**.
BUTLER J. A. V. — *Endeavour* (1952), **11**, n° 43, 154.
(28) LAUFFER M. A. — *Chem. Rev.* (1942), **31**, 561.
(29) BJORNHOLM S., BARBU E. et MACHEBŒUF M. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1950), **32**, 924.
(30) KRAEMER E. O. — *Ind. Eng. Chem.* (1938), **30**, 1200.
(31) MEHL J. W., ONCLEY J. L. et SIMHA R. — *Science* (1940), **92**, 132.
(32) CONWAY B. E., GILBERT L. et BUTLER J. A. V. — *J. Chem. Soc.* (1950), 3421.
(33) SCHMIDT G., PICKELS E. G. et LEVENE P. A. — *J. Biol. Chem.* (1939), **127**, 251.
TENNENT H. G. et VILBRANDT C. F. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1943), **65**, 424.
CECIL R. et OGSTON A. G. — *J. Chem. Soc.* (1948), 1382.
KAHLER S. M. — *J. Phys. Colloid. Chem.* (1948), **52**, 676.
ATLAS S. M. et STERN K. G. — Inédit.
(34) KUHN W. — *Experientia* (1946), **2**, 64.
SIGNER R. et EGLI H. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (1950), **69**, 45.
(35) BUTLER J. A. V. et SMITH K. A. — *J. Chem. Soc.* (1950), 3411.
CONWAY B. E., GILBERT L. et BUTLER J. A. V. — *J. Chem. Soc.* (1950), 3421.
BUTLER J. A. V. et PRESS E. M. — *J. Chem. Soc.* (1952), 626.
(36) OGSTON A. G. — *Trans. Faraday Soc.* (1950), **46**, 791.
(37) BUTLER J. A. V. et JAMES D. W. F. — *Nature* (1951), **167**, 844.
(38) ROBINSON C. — *Proc. Roy. Soc. A* (1950), **204**, 339.
(39) CHARGAFF E. — *J. of Biol. Chem.* (1948), **173**, 327.
(40) SCHWANDER H. et CERF R. — *Helv. Chim. Acta* (1949), **32**, 2356.
(41) GREENSTEIN J. P. et JENRETTE W. V. — *J. Nat. Cancer Inst.* (1940), **1**, 77.
(42) SNELLMAN O. et WIDSTROM G. — *Ark. Kem. Min. Geol. A.* (1945), **19**, n° 3.
(43) COHEN S. S. — *J. of Biol. Chem.* (1945), **158**, 255.
(44) ROWEN J. W. — *Bioch. Biophys. Acta* (1953), **10**, 391.
(45) SCHWANDER H. et SIGNER R. — *Helv. Chem. Acta* (1951), **34**, 1344.
(46) OSTER G. et NIXON H. L. — *Trans. Faraday Soc.* (1950), **46**, 792.
(47) SCOTT J. E. — *Bioch. Biophys. Acta* (1948), **2**, **1**.
(48) WILLIAMS R. C. — *Bioch. Biophys. Acta* (1952), **9**, 237.
(49) BAYLEY S. T. — *Nature* (1951), **168**, 470.
(50) ROWEN J. W., EDEN M. et KAHLER H. — *Am. Chem. Soc. Abstracts 121 st. meeting* (1952), 90.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION, EN MILIEU CHIMIQUEMENT HOMOGÈNE, DU PHOSPHATE DISODIQUE MARQUÉ. CAS DE LA DIFFUSION DANS UN GEL

par JEAN SALVINIEN
(Faculté des Sciences)

ROGER MARIGNAN et SUZANNE CORDIER
(Faculté de Pharmacie)

Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Manuscrit reçu le 1-2-54

SOMMAIRE

Les isotopes radioactifs permettent de mesurer les coefficients de diffusion des particules élémentaires, molécules ou ions, qui se déplacent dans un milieu homogène en l'absence de tout gradient de concentration globale. Après avoir insisté sur l'intérêt théorique de ces mesures, nous condensons et discutons les résultats d'une longue série d'expériences relatives à la diffusion du phosphate disodique marqué, dans un gel de gélatine.

INTÉRÊT DES MESURES DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN MILIEU HOMOGÈNE

Pour plusieurs raisons, nous jugeons nécessaire de préciser l'intérêt théorique des mesures en milieu homogène. La discussion de cette question est directement liée à celle de la limite de validité de la loi de FICK et à la définition des divers coefficients de diffusion.

Formules de définition de Fick.

Considérons une solution, maintenue à *température constante*, dans laquelle s'effectue une diffusion. Soit $C = f(x, y, z, t)$ la concentration relative à une *espèce donnée* de particules dissoutes, au point $M(x, y, z)$ et au temps t. Soit $\vec{G}$ le gradient de C au point M, dS un élément de surface contenant ce point (fig. 1). Menons le vecteur unitaire $\vec{\alpha}$ normal à dS, dans un sens arbitrairement choisi. Le flux de $\vec{G}$ à travers la surface est :

$$d\varphi = \vec{G} \cdot \vec{\alpha}\, dS \qquad (1)$$

L'hypothèse fondamentale de FICK revient à écrire que la quantité globale dq de substance considérée qui traverse dS pendant le temps dt, est proportionnelle et opposée à $d\varphi$:

$$dq = -\, D\vec{G} \cdot \vec{\alpha}\, dS\, dt \qquad (2)$$

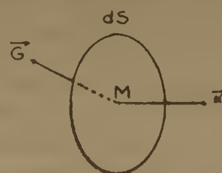


Fig. 1

L'opposition des signes de dq et $d\varphi$ caractérise la tendance spontanée à l'homogénisation. Le coefficient de proportionnalité D porte le nom de *coefficient de diffusion.*

Dans le cas particulier d'une diffusion monodimensionnelle suivant l'axe ox d'un cylindre, la relation (2) se réduit à la formule de définition bien connue :

$$dq = -\, D\, S \frac{\partial C}{\partial x}\, dt \qquad (2')$$

(voir fig. 2).

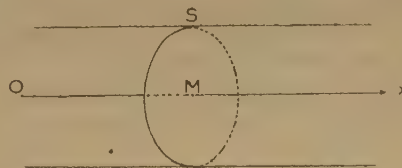


Fig. 2.

Dans l'esprit de Fick, D était *indépendant* de la concentration. C'était, à une température donnée, une *constante caractéristique* du corps dissous dans le solvant utilisé. C'est pourquoi nous dirons qu'une diffusion obéit à la *loi de Fick* si D est constant dans les conditions de l'expérience. En fait, de telles conditions ne sont réalisées que dans certains cas particuliers, d'ailleurs très importants. Mais nous conservons toujours (2) et (2') comme *formules de définition* du coefficient de diffusion.

Equations différentielles de la diffusion.

A) *Equations générales.*

En appliquant le théorème flux-divergence à la formule (2), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D\,\overrightarrow{G}) \qquad (3)$$

sans qu'il soit nécessaire de faire *aucune hypothèse* sur D. La relation (3) est l'équation différentielle la plus générale de la diffusion. Elle définit le *coefficient vrai* de diffusion, que les auteurs anglo-saxons appellent aussi *coefficient différentiel.* C'est celui qui, de beaucoup, présente le plus gros intérêt théorique.

Si la diffusion est monodimensionnelle, (3) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{d}{dx}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad (3')$$

B) *Equations restreintes.*

En faisant des hypothèses restrictives sur D, on obtient des équations différentielles moins générales, mais plus faciles à résoudre. Il est alors nécessaire de bien préciser leurs limites de validité si l'on veut être sûr que le coefficient qu'elles définissent coïncide avec le coefficient vrai.

1. *D considéré comme fonction de la seule variable C.*

L'expérience montre que le coefficient différentiel est fonction de C, mais semble indépendant de $\overrightarrow{G}$. Admettons qu'il en soit ainsi. La formule (3) donne alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,.\,\Delta C + D'_c\left[\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)^2\right] \qquad (4)$$

ΔC désignant la laplacienne de la concentration et D'_c la dérivée de D par rapport à C. Pour une diffusion suivant *ox*, la formule (4) se réduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D'_c\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)^2 \qquad (4')$$

On voit que pour utiliser les formules (4) ou (4') à la détermination de D, il est en général nécessaire de faire des hypothèses sur la forme de la fonction $D = f(C)$ de façon à avoir une expression approximative de la dérivée D'_c.

2. *D est supposé constant.*

On a alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\operatorname{div}\,\overrightarrow{G} \qquad (5)$$

ce qui, dans le cas général où $C = f(x, y, z, t)$, équivaut à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \qquad (6)$$

Si la diffusion s'effectue suivant *ox*, on peut écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (6')$$

(6) et (6') sont les *formules différentielles classiques de Fick.* Elles expriment mathématiquement la *loi de Fick*. Leurs solutions s'adaptent aux conditions aux limites imposées par beaucoup de problèmes particuliers. Elles ont permis la mesure d'un très grand nombre de coefficients de diffusion. Mais il est bien entendu que ces coefficients ne sont égaux aux coefficients vrais que si ces derniers demeurent pratiquement invariables au cours des diffusions étudiées. Sinon, on détermine des sortes de coefficients moyens, mal définis, qui peuvent offrir un intérêt pratique, mais ne présentent pas d'intérêt théorique.

Mesures du coefficient vrai de diffusion.

Pour obtenir le coefficient différentiel D, on peut songer à trois méthodes principales :

Première méthode.

Les auteurs choisissent des conditions expérimentales permettant d'intégrer directement l'une des équations différentielles générales (3) ou (3').

Par exemple, les adeptes des méthodes optiques [1] peuvent intégrer (3') sous la forme :

$$\int_{-\infty}^{x} \frac{\partial C}{\partial t}\,dx = D\,\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (7)$$

Les dérivées $\frac{\partial C}{\partial x}$ et $\frac{\partial C}{\partial t}$ sont données par l'expérience. L'intégrale s'obtient par une mesure d'aire. Mais la courbe qui permet cette mesure est obtenue de seconde main et les erreurs relatives des opérations successives s'ajoutent. D'une manière générale, il semble que les méthodes optiques, très intéressantes pour étudier les variations de D avec C aux grandes

dilutions et, surtout, pour déterminer le coefficient D_0 à concentration nulle, se révèlent moins satisfaisantes dès qu'interviennent des concentrations importantes.

Deuxième méthode.

On peut adopter une forme approchée pour la fonction $D = f(C)$, dans un intervalle restreint de concentrations.

Posons, qu'aux grandes dilutions, D est une fonction linéaire de C, soit :

$$D = D_0 - AC \tag{8}$$

L'équation (4') devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - A \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \tag{9}$$

Des méthodes optiques permettent d'obtenir, en chaque point et au temps t, les dérivées partielles et la constante A figurant dans (9). On en déduit D [1].

Pour obtenir le coefficient différentiel par la méthode du diaphragme poreux, les auteurs américains supposent que la fonction $D = f(C)$ est sensiblement linéaire entre les concentrations C_1 et C_2 des solutions en contact avec les deux faces du diaphragme [2].

Bien entendu, de tels procédés doivent s'employer avec beaucoup de prudence car, même entre des valeurs rapprochées de la variable, il est parfois dangereux de poser *a priori* la forme d'une fonction que l'on cherche précisément à déterminer par l'expérience.

De très nombreux résultats ont été fournis par la méthode du diaphragme poreux qui est arrivée à un degré élevé de perfectionnement technique. Plusieurs spécialistes pensent qu'elle a permis de résoudre à peu près définitivement le problème de l'étude des variations de D avec C. Pour diverses raisons que nous ne pouvons développer dans cet article, il nous est impossible de partager entièrement leur optimisme.

Troisième méthode.

Nous allons voir que l'on peut choisir des conditions de diffusion telles que la loi de FICK soit pratiquement respectée. Les solutions des équations classiques (6) ou (6') fournissent alors le coefficient vrai de diffusion.

Ces conditions sont clairement indiquées par le calcul statistique qui permet de démontrer rigoureusement la loi de FICK à partir des deux seules hypothèses suivantes :

1° les particules dissoutes considérées sont animées de mouvements aléatoires, donc justiciables du calcul des probabilités ;

2° leurs conditions de déplacement sont statistiquement isotropes.

J. J. MOREAU nous a donné deux démonstrations non publiées dont l'une, sans doute originale, est très suggestive. Elles ne font pas appel à l'hypothèse supplémentaire d'une distribution de GAUSS.

La première hypothèse n'entraîne pas celle de la nullité des interactions particulaires en dehors des chocs. C'est là une remarque très importante, car elle montre que la loi de FICK peut s'appliquer à des solutions *très concentrées*, même s'il s'agit de *solutions d'électrolytes*.

La deuxième hypothèse implique l'*homogénéité* des solutions *concentrées*. En effet, dans les solutions concentrées, les forces interparticulaires sont importantes et variables avec la concentration, surtout lorsque le corps dissous est un électrolyte. S'il existe un gradient important, l'*activité* des particules peut varier considérablement d'un point à un autre. Les conditions d'isotropie ne sont plus respectées.

S'il s'agit de solutions suffisamment diluées, les interactions des particules dissoutes deviennent faibles et le milieu de diffusion demeure pratiquement homogène et isotrope, même lorsqu'un faible gradient de concentration globale permet de suivre une diffusion par les méthodes habituelles. La loi de FICK est très approximativement respectée, sans que l'on ait besoin de prendre des précautions particulières. Les équations (6) et (6') donnent un coefficient D très voisin du coefficient D_0 à dilution infinie. Beaucoup de méthodes classiques, dont les plus précises sont probablement les méthodes optiques modernes, fournissent ainsi de bonnes valeurs pour D_0.

Mais la majorité de ces méthodes sont impropres à l'étude des variations de D avec C. Dès qu'interviennent des concentrations importantes qui, dans les diffusions étudiées, entraînent des gradients notables, les équations de FICK conduisent à des sortes de coefficients moyens, souvent très éloignés des coefficients différentiels. Les courbes de la figure 3 mettent bien en évidence de tels écarts.

En ce qui concerne les solutions concentrées, nous pouvons résumer ainsi les renseignements tirés du calcul statistique :

Quelle que soit la concentration de la solution étudiée, à condition d'opérer en milieu parfaitement homogène, il existe, pour chaque espèce de particules dissoutes, un coefficient vrai de diffusion bien défini que l'on obtient par application des équations (6) ou (6') de Fick.

Ce résultat confère une importance particulière à la méthode des indicateurs radioactifs puisque c'est la seule méthode qui permette d'expérimenter lorsque le gradient de la concentration *globale* est nul en tous les points. Pour calculer D, on peut alors appliquer en toute rigueur la loi de Fick aux diffusions avec gradient des seules particules marquées, ces particules pouvant être, soit des molécules, soit des ions.

Si le corps dissous est un électrolyte, la diffusion en milieu chimiquement homogène est aussi exempte que possible des complications dues aux charges électriques. En effet, par unité de temps, les nombres d'ions de même espèce qui traversent la surface S dans les deux sens, sont égaux (fig. 2). Il en résulte que la neutralité électrique est automatiquement conservée. Aucun potentiel de diffusion n'exerce sa contrainte sur le déplacement des ions considérés.

Cela ne veut pas dire que la présence des autres ions n'influe pas sur le coefficient D. Bien au contraire, toutes ces charges mobiles modifient profondément les conditions de la diffusion, soit par des actions électrostatiques interioniques directes, soit par l'intermédiaire du solvant dont les propriétés sont altérées. La théorie de Onsager est une tentative heureuse, mais encore insuffisante, pour tenir compte de ces modifications.

Il n'empêche, qu'en milieu homogène, la liberté individuelle de l'ion est souvent beaucoup plus grande. L'ion le plus rapide n'est plus astreint à entraîner obligatoirement avec lui un ion plus lourd qui ralentit sa marche. On dit que chaque espèce d'ion effectue sa *diffusion propre* et le coefficient D correspondant porte le nom de *coefficient de diffusion propre*.

En ce qui concerne plus particulièrement la diffusion dans les gels, la méthode à gradient nul présente un avantage supplémentaire. En effet, l'égalité des concentrations du gel et de la solution supprime les courants osmotiques à travers la surface de séparation.

TECHNIQUE DE NOS MESURES

Nos résultats concernent uniquement la diffusion, dans un gel de gélatine purifiée, du phosphate disodique marqué par ^{32}P.

Dans la solution mise en contact avec le gel, il est plus facile de maintenir constante en tous les points la concentration globale C_0 du phosphate marqué, que d'éviter tout courant de convection. C'est pourquoi, depuis nos premiers travaux sur ce sujet (3), nous sommes restés fidèles au problème classique de Stefan. Toutefois, lorsqu'il s'agit de solutions diluées, il faut prendre de sérieuses précautions pour assurer la constance de C_0. On y arrive par agitation et renouvellement convenables du liquide.

Les tubes renfermant gel et solution sont placés dans un thermostat à 20° et on laisse la diffusion se poursuivre pendant 72 heures environ, des essais préalables nous ayant montré qu'il y avait intérêt à prolonger ainsi la durée du phénomène.

Pour réaliser la diffusion en milieu chimiquement homogène, on met en contact, au temps $t = 0$, une solution et un gel ayant la même concentration globale C_0 en phosphate disodique. Mais le phosphate de la solution est marqué par ^{32}P, de sorte que le compteur de Geiger-Muller permet de suivre sa progression dans le gel.

Soit C la concentration du phosphate marqué au bout du temps t de la diffusion, en un point M du gel situé à la distance x de la surface de séparation gel-solution. La relation bien connue de Stefan :

$$C_0 = C/(1 - erf\ u) \qquad (10)$$

permet de calculer *erf u* connaissant le rapport C/C_0 que l'on obtient par la mesure d'un rapport de deux radioactivités. Les tables de l'intégrale *erf u* donnent u, et l'on calcule D grâce à la relation :

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (11)$$

En opérant chaque fois sur un assez grand nombre de points M, on a l'avantage de faire une analyse fine du phénomène et de contrôler sa bonne marche.

A des fins de comparaison, chaque expérience de diffusion homogène est doublée par une expérience de diffusion contre le gel pur, c'est-à-dire dépourvu de phosphate. On étudie alors la diffusion saline totale. Mais, si C_0 est élevée, le coefficient D' obtenu ne représente plus qu'une sorte de moyenne sans grande signification.

Pour mesurer les radioactivités, nous avons utilisé deux techniques.

La première technique est celle du découpage en tranches minces et égales du gel, après diffusion. Nous l'avons décrite dans des publications antérieures (3, 6). Sa grande sensibilité permet un faible marquage du phosphate. Mais elle nécessite un assez grand nombre de manipulations délicates, demandant beaucoup d'habileté manuelle.

La deuxième technique supprime ces diverses manipulations et les causes d'erreur pouvant en résulter malgré tout le soin qu'on y apporte. Elle consiste à déplacer, le long du tube où s'est opérée la diffusion, un compteur de Geiger-Muller à fenêtre terminale placé derrière un épais collimateur

de plomb muni d'une fenêtre étroite (0,9 mm) qui découpe virtuellement des tranches égales dans le gel ou la solution. Au moyen d'une machine à diviser, ce compteur peut subir de petits déplacements mesurables au 1/50 mm près. On mesure ainsi directement C aux différents points du gel, ainsi que C_0. Malheureusement, l'absorption des rayons β du radiophosphore par le verre mince du tube et par l'air entraîne une baisse de sensibilité importante par rapport à la méthode précédente. Pour y obvier en partie, nous avons dû utiliser des solutions diffusantes fortement marquées. Par contre, le procédé permet d'étudier l'état de la diffusion dans le tube à différents temps t et de vérifier aisément la constance de C_0 dans toutes les tranches de la solution.

L'une ou l'autre des techniques permet de construire la courbe $C = f(x)$, à condition de mesurer C en des points M assez nombreux. Il est facile, par une mesure d'aire, de calculer la quantité q du phosphate marqué qui a pénétré dans le gel au temps t. En effet :

$$q = \int_0^{\infty} C\, S\, dx \qquad (12)$$

S désignant la section du tube. On en déduit D par la relation :

$$q = 2\, C_0 S \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (13)$$

Nous avons eu recours plusieurs fois à ce calcul comme moyen de contrôle. La coïncidence des valeurs de D obtenues par les formules (10) et (11) ou par les formules (12) et (13) confirme la bonne marche des opérations.

L'étude critique de très nombreuses expériences nous permet de souligner l'importance de certains points de technique. Pour obtenir de bons résultats, il est absolument indispensable d'avoir une surface de séparation gel-solution parfaitement plane, sinon les valeurs de D calculées pour les tranches situées près de cette surface sont entachées de grossières erreurs. De toutes façons, l'erreur relative commise sur la mesure de x est d'autant plus grande que x est plus petit. On ne doit donc pas retenir les valeurs de D correspondant à des valeurs de x inférieures à 2 centimètres. Il est également nécessaire de rejeter celles correspondant à des valeurs de x supérieures à 5 centimètres. En effet, comme le montre clairement la courbe $C = f(x)$, pour des points trop éloignés de l'origine, une variation importante de x n'entraîne qu'une faible variation de C. En outre, C/C_0 est alors très petit, de sorte que *erf u* est très proche de sa limite qui est, on le sait, très rapidement atteinte. La méthode perd toute sensibilité. Malgré la précision des mesures, il devient illusoire de chercher à obtenir des résultats significatifs.

C'est pourquoi, compte tenu du temps choisi pour la diffusion, nous n'avons conservé que les valeurs de D calculées pour des points d'abscisses x comprises entre 2 centimètres et 5 centimètres.

Précisons enfin que tous les gels ont été préparés dans des conditions aussi identiques que possible, avec le même lot de gélatine purifiée.

RÉSULTATS

Notre but principal était l'étude des variations du coefficient de diffusion en fonction de celles de la concentration globale C_0 en phosphate disodique. Nous avons fait varier C_0, exprimé en moles par litre, depuis 1/1.000 jusqu'à 1/2. Cette dernière concentration moléculaire correspond à une solution très visqueuse, peu éloignée de la saturation.

Pour chaque tube en expérience, le coefficient de diffusion est la moyenne d'environ huit valeurs calculées pour autant de tranches inégalement distantes de l'origine. Chaque expérience a été répétée plusieurs fois (jusqu'à 6). La valeur du coefficient définitivement adopté résulte de la moyenne de celles obtenues pour chaque tube. L'écart entre le coefficient choisi et l'une des valeurs particulières n'a qu'exceptionnellement dépassé $0{,}05.10^{-6}$ C.G.S. en valeur absolue.

Tableau I

Coefficients de diffusion $D' . 10^6$ C.G.S. et $D . 10^6$ C.G.S. du phosphate disodique dans la gélatine à 10 %, à 20°.

C_0	$D'.10^6$ à ± 0,05 près	$D.10^6$ à ± 0,05 près
0,5	4,60	2,98
0,2	4,93	3,72
0,1	4,95	3,75
0,05	—	3,85
0,02	4,80	4,00
0,01	5,00	4,65
0,0025	5,10	—
0,001	5,10	5,10

Dans la première colonne du tableau, nous rangeons les valeurs de C_0, dans la seconde colonne, les valeurs correspondantes du coefficient de diffusion globale D' et, dans la troisième, celles du coefficient de *diffusion propre* ou self-diffusion D.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons choisi l'étude du système « gélatine-phosphate disodique » pour des raisons d'ordre pratique, et surtout parce que la diffusion des

phosphates dans un gel présente un intérêt biologique évident.

Mais ce système n'est pas simple. La présence du colloïde, si elle assure la marche normale de la diffusion en facilitant la suppression des courants de convection, a l'inconvénient de compliquer la structure du milieu dans lequel se déplacent les particules.

Par ailleurs, l'ionisation du phosphate disodique :



$$PO_4H\,Na_2 \rightleftarrows PO_4H^{--} + 2\,Na^+ \qquad (14)$$

est limitée aux fortes concentrations. Le phosphore radioactif appartient alors, tantôt à des agglomérats PO_4HNa_2, tantôt à des ions PO_4H^{--}.

En outre, le phosphate subit l'hydrolyse :



$$PO_4H^{--} + H^+ \rightleftarrows PO_4H^- \qquad (15)$$

qui introduit des ions parasites PO_4H^- dans la solution. Heureusement, même aux grandes dilutions, cette hydrolyse reste assez faible pour qu'on puisse la négliger.

Pour des solutions peu concentrées, l'ionisation (14) est totale. Le phosphore radioactif est transporté uniquement par des ions PO_4H^{--}. On mesure alors le coefficient de diffusion propre de ces ions en présence des ions sodium correspondants.

En milieu homogène, quand la concentration est importante, le phénomène étudié est la résultante de la diffusion des ions PO_4H^{--} et de celle des « molécules » PO_4HNa_2. Ces deux diffusions ne sont pas indépendantes car les deux espèces de particules phosphorées se transforment continuellement les unes en les autres pour réaliser l'équilibre statistique symbolisé par l'équation (14). Une étude de ce phénomène qui lie la diffusion à la mécanique chimique sera donnée ultérieurement.

S'il s'agit d'une diffusion à fort gradient de concentration globale, le calcul est déterminé par le principe de neutralité électrique. Le coefficient D' mesuré conserve son intérêt pratique puisqu'il mesure la vitesse de pénétration du phosphate dans le gel, dans les conditions de l'expérience. Mais son intérêt théorique est à peu près nul.

Le tableau I montre que, dans un gel à 10 %, le coefficient de diffusion propre D_0 des ions PO_4H^{--} à dilution infinie, est très voisin de $5{,}10.10^{-6}$ C.G.S. Précisons à ce sujet, que nous avons fait diffuser du phosphate de concentration 1/10.000 dans un gel renfermant du chlorure de sodium à la concentration molaire uniforme $C = 1/2$. Nous avons trouvé un coefficient de diffusion plus élevé $D = 5{,}40.10^{-6}$.

Bien entendu, à ces hautes dilutions, D et D' se confondent, comme le fait prévoir la théorie statistique du phénomène.

Mais dès que la concentration C_0 atteint des valeurs de l'ordre de 0,02, l'écart entre D et D' devient important. Tandis que D' baisse lentement quand C_0 augmente, D subit une chute brutale. Ces résultats sont bien mis en évidence par les courbes $D = f(\sqrt{C_0})$ et $D' = \varphi(\sqrt{C_0})$ (fig. 3). Ils suggèrent deux remarques :

1° les nombreuses mesures faites dans les gels chimiquement inhomogènes ont fourni des valeurs très voisines de celles de D_0, chaque fois que la concentration C_0 n'était pas trop élevée. Elles conservent donc tout leur intérêt ;

2° par contre, ces mesures ne se prêtaient absolument pas à l'étude des variations du coefficient de diffusion avec la concentration C_0. Là encore, expérience et théorie conduisent à la même conclusion.

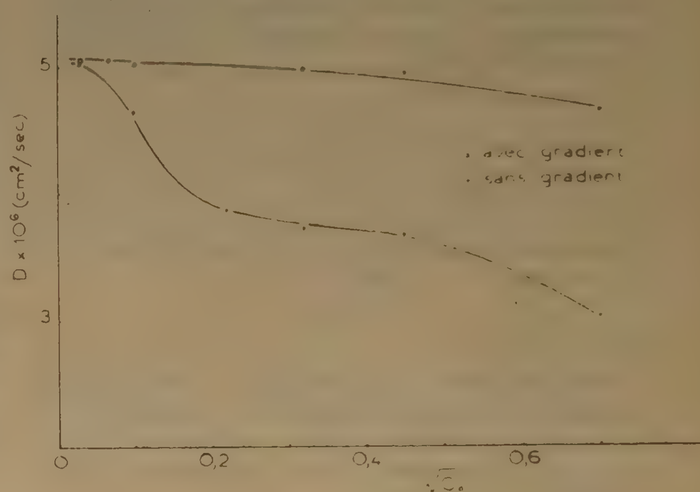


Fig. 3.

La construction des courbes de la figure 3 a été faite en partie pour comparer les résultats expérimentaux à ceux de la théorie d'Onsager. A ce sujet, nous ne retenons évidemment que la courbe $D = f(\sqrt{C_0})$. Des expériences antérieures ([4], [6]) nous avaient montré que, pour des concentrations faibles, une fonction de la forme :

$$D = D_0 - A\sqrt{C_0} \qquad (16)$$

satisfaisant à la théorie d'Onsager-Fuoss, représente mieux les résultats qu'une fonction linéaire telle que :

$$D = D_0 - A\,C_0 \qquad (17)$$

L'accord n'est cependant pas parfait.

En outre, dès que la concentration C_0 devient appréciable, les écarts entre la courbe expérimentale et la droite (16) sont considérables. Wang, qui a mesuré des coefficients de diffusion en solution

aqueuse homogène par des procédés analogues aux nôtres, fait les mêmes remarques [7].

Il ne faut pas s'en étonner. ONSAGER et FUOSS ont construit leur théorie pour des solutions relativement peu concentrées d'électrolytes forts [8, 9].

Ils tiennent compte des forces interioniques de COULOMB en utilisant l'effet de relaxation de l'atmosphère ionique de DEBYE-HUCKEL. La façon dont ils posent le problème [3] est d'ailleurs un peu choquante car, dans leur désir de traiter à la fois tous les phénomènes dus à la déformation de l'atmosphère ionique, ils ressuscitent la force fictive de NERNST.

ONSAGER et FUOSS peuvent aussi tenir compte des variations du pouvoir inducteur spécifique avec la concentration. Mais ils négligent forcément un certain nombre de facteurs tels que les actions spécifiques des ions, les modifications de structure du solvant, les variations dans la solvatation des ions. Ces remarques prennent une importance particulière lorsque le milieu de diffusion est un gel hydrophile.

Sans doute est-il raisonnable d'admettre que les approximations d'ONSAGER-FUOSS sont valables pour des concentrations moléculaires inférieures à 0,01, dans le cas d'un électrolyte binaire à ions monovalents.

Pour des concentrations supérieures, seule l'expérience peut nous renseigner à l'heure actuelle.

CONCLUSION

Nous avons beaucoup insisté sur la mesure des coefficients de diffusion en milieu chimiquement homogène à diverses concentrations.

Les résultats obtenus, lorsqu'ils seront assez nombreux, nous donneront certainement des renseignements nouveaux sur la structure des liquides et des gels.

Dès maintenant, il semble que l'étude des solutions d'électrolytes faibles puisse nous permettre de relier le coefficient d'ionisation aux coefficients de diffusion propre des molécules non dissociées et des ions.

Toutefois, les coefficients de diffusion propre n'acquèreront une importance comparable à celle des conductibilités équivalentes que si leurs mesures deviennent plus précises. Quelle que soit la concentration, il faudrait les connaître avec trois chiffres significatifs *réellement* exacts. Cette condition sera probablement réalisée à assez brève échéance.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CALVET. — *J. Chim. Phys.* (1947), **44**, 245.
(2) C. BARNES. — *Physics* (1934), **5**, 4.
(3) SALVINIEN, MARIGNAN et Mlle CORDIER. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, 471.
(4) SALVINIEN, MARIGNAN et Mlle CORDIER. — *Communication au Congrès de l'A.F.A.S.*, Cannes, septembre 1952.
(5) Mlle CORDIER, MARIGNAN et SALVINIEN. — *Bul. Soc. Chim.* (1953), 372. Résumé d'un exposé.
(6) SALVINIEN. — Au nom des mêmes auteurs. Exposé fait devant la Soc. de Chim. Phys., Paris, 25 mars 1953.
(7) JUI-HSIN WANG. — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 1182.
(8) ONSAGER et FUOSS. — *J. of Phys. Chem.* (1932), **36**, 2689-2728.
(9) ONSAGER. — *An. New-York Ac. Sc.* (30 nov. 1945), **46**, 24-65.

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE LA SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE DANS LES CHLORONITRONAPHTALÈNES

par MASSIMO SIMONETTA et GIORGIO FAVINI
Istituto di Chimica Generale del Politecnico, Milano
Istituto di Chimica Industriale dell' Università, Milano

Manuscrit reçu le 4-12-53

RÉSUMÉ

La vitesse de substitution nucléophile du chlore dans les molécules 1-nitro-4-chloronaphtalène, 1-nitro-2-chloronaphtalène, 2-nitro-1-chloronaphtalène a été déterminée expérimentalement dans des conditions diverses. Sur la base de la théorie des orbitaux moléculaires dans son approximation standard L.C.A.O., on a calculé la réactivité du chlore dans ces molécules ; le rang d'ordre de réactivité prévu par la théorie est concordant avec celui qui résulte des expériences.

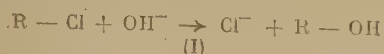
La cinétique et le mécanisme de la substitution nucléophile dans les composés aromatiques ont été largement étudiés en ces dernières années. Une revue complète du travail effectué dans ce domaine a été récemment publiée par J. MILLER [1]. La plupart des travaux, expérimentaux et théoriques, se rapportent au noyau benzénique et une attention particulière a été consacrée aux chloronitrobenzènes.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étendre cette étude aux dérivés du naphtalène et dans la présente note, nous exposons quelques résultats relatifs aux 1-chloro-2-nitronaphtalène, 1-chloro-4-nitronaphtalène et 1-nitro-2-chloronaphtalène.

Les réactifs nucléophiles les plus usités sont : l'hydrate, le méthylate, l'éthylate sodique (ou potassique), en milieu homogène.

Dans la première série de nos expériences [2], le composé aromatique (0,077 N) réagissait avec KOH (0,154 N) dans une solution eau-dioxane contenant 38,5 % en volume d'eau. Les expériences ont été effectuées à des températures allant de 65 à 85° C : nos thermostats étaient stationnaires à ± 0,05° près ; à des moments déterminés on dosait la teneur en ions chlore par titrage d'après VOLHARD.

La réaction peut être exprimée par les équations suivantes :



$$R - Cl + OH^- \rightarrow Cl^- + R - OH \quad (I)$$



$$R - OH + OH^- \rightleftharpoons R - O^- + H_2O \quad (II)$$

Dans nos conditions expérimentales, la réaction inverse de la réaction I ne se produit pratiquement pas, ce pourquoi la réaction II n'influera sur la vitesse de substitution que pour autant qu'elle soustrait des ions OH^-.

Presque toutes les substitutions nucléophiles dans les molécules aromatiques, pour lesquelles l'ordre de la réaction a été déterminé, se sont révélées bimoléculaires et c'est aussi le cas de nos composés. Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux positions extrêmes d'équilibre II (100 % de naphtol et 100 % de naphtolate) d'après la formule usuelle pour les réactions du deuxième ordre et nous désignerons ces constantes par k_2 et k_2' respectivement. Les résultats sont représentés sur le tableau I, où k_2 et k_2' sont exprimés en litres mols^{-1}/heures^{-1}.

TABLEAU I

t°	1-chloro-2-nitronaphtalène k_1	k_2'	1-chloro-4-nitronaphtalène k_3	k_3'	1-nitro-2-chloronaphtalène k_2	k_2'
65	0,136	0,142				
70	0,201	0,211	—	—	—	—
75	0,307	0,320	0,0596	0,0608	0,0158	0,0159
80	0,556	0,602	0,0991	0,1016	0,0246	0,0252
85	0,709	0,795	0,1170	0,1230	0,0301	0,0322

Les valeurs vraies des constantes seront intermédiaires dans les divers cas entre les valeurs respectives de k_2 et k_2' ; quoi qu'il en soit, la différence entre les deux valeurs est dans tous les cas inférieure à 10 % et l'ordre des réactivités s'établit avec certitude comme suit :

1-chloro-2-nitronaphtalène > 1-chloro-4-nitronaphtalène > 1-nitro-2-chloronaphtalène.

Une deuxième série d'expériences [3] a été menée dans les conditions suivantes : composé organique et hydroxyde de potassium 0,1 N dans des solutions eau-alcool éthylique contenant 0,6 % en poids d'eau. La zone des températures était comprise entre 55 et 75°. Les analyses des solutions exécutées à la fin de nos expériences ont montré qu'au moins dans 95 % la réaction suit le chemin : $R - Cl + C^2H^5O \rightarrow R - OC^5H^2 + Cl$.

TABLEAU II

t°	Cl, NO_2	Cl, NO_2	NO_2, Cl
	k_2	k_2	k_2
55	2,11	1,25	—
65	5,03	2,96	0,28
70		—	0,41
75	11,52	7,64	0,72

Les valeurs numériques des constantes k_2 sont représentées sur le tableau II (toujours en litres mols^{-1} heures^{-1}). On voit que les valeurs de k_2 sont supérieures (de 30 à 100 fois) à celles trouvées pour les solutions eau-dioxane ; mais l'ordre de réactivité des divers composés est resté inchangé.

Nous sommes en train d'effectuer une troisième série d'expériences, avec du méthylate sodique dans l'alcool méthylique et les résultats indiquent pour les divers composés le même échelonnement des valeurs des constantes de vitesse.

Le fait qu'en variant la température ou le réactif ou le solvant on n'observe pas de changement dans la succession des constantes de vitesse suggère un traitement théorique du problème basé uniquement sur certaines propriétés des molécules organiques en question. Nous discuterons le mécanisme de la réaction dans l'esprit de la théorie de l'état de transition ; les réactivités relatives des différentes positions dans une molécule donnée ou de deux molécules différentes seront déterminées par l'énergie libre relative d'activation.

Nos molécules contiennent des électrons σ et π ; l'énergie libre d'activation peut s'écrire comme $\Delta F = \Delta\pi + \Delta\Sigma - T\Delta S$ où ΔF indique la différence d'énergie libre entre l'état initial et l'état de transition, $\Delta\pi$ la différence d'énergie des électrons π, $\Delta\Sigma$ la différence d'énergie des électrons σ, d'énergie du point zéro et d'énergie thermique dues au mouvement des noyaux et d'énergie de solvatation, et ΔS est l'entropie d'activation.

Si nous voulons nous rapporter à des conditions des températures voisines du zéro absolu, il est rationnel de s'attendre que, du fait de l'hypothèse ainsi que de par la structure similaire des molécules étudiées, $\Delta\Sigma$ ait dans les divers cas à peu près la même valeur et que les différences des termes $T\Delta S$ soient également négligeables, de sorte qu'on peut écrire que les différences d'énergie libre d'activation sont à peu près égales aux différences de $\Delta\pi$.

D'après BROWN [4] la variation d'énergie des électrons π au cours d'une réaction organique du type de celles étudiées par nous peut avoir la représentation schématique que l'on trouve dans la figure 1.

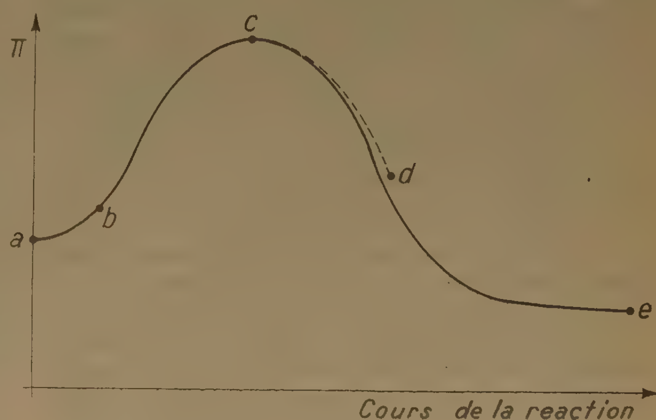


Fig. 1. — Courbe de la variation d'énergie des électrons au cours de la réaction, selon BROWN [4].

Le point a représente l'état initial (réactifs séparés), le point c le complexe activé, le point e l'état final (produits réactionnels séparés).

Dans les cas où les approximations exposées ci-dessus, relativement aux termes $T\Delta S$ et $\Delta\Sigma$, sont acceptables, la différence de réactivité aux divers points d'une molécule donnée ou dans différentes molécules pourra être mesurée par confrontation des sauts d'énergie $\Delta\pi$ entre a et c dans les courbes correspondantes.

L'énergie du système d'électrons π des molécules au stade a peut être calculée par des méthodes de mécanique quantique standardisées. Le problème est un peu plus compliqué dans le cas du complexe activé : les méthodes usuelles ne sont plus applicables, si ce n'est en quelques cas particuliers, et il faut tourner la difficulté en ayant recours à un modèle idéalisé de l'état de transition (état qui est, en réalité, peu connu énergétiquement).

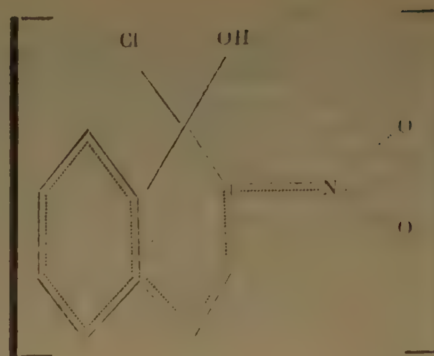
Voici les deux approximations dont l'emploi est le plus répandu : dans l'une (approximation de la molécule isolée) au stade c est substitué le stade b, dans l'autre (approximation de la théorie de la localisation) le stade c est remplacé par un point de la courbe entre c et e, ou bien, plus souvent, par un point hypothétique d obtenu par extrapolation.

Par conséquent il est possible de comparer la réactivité de deux différentes positions d'une molécule ou de deux molécules diverses à l'égard d'un réactif donné en déterminant la position relative des deux courbes d'énergie potentielle. Il existe bien entendu différentes possibilités, vu que les deux courbes peuvent se croiser en un ou plusieurs points. Le cas le plus simple est celui où se réalise ce que Brown appelle la « chemical non-crossing rule », c'est-à-dire lorsque les deux courbes d'énergie potentielle ne se croisent jamais. (Il est entendu que sur le diagramme les deux courbes doivent partir d'un même point a, ce qui est autorisé par le fait que seules les différences d'énergie nous intéressent.) Dans ce cas les résultats expérimentaux concorderont avec ceux que font prévoir l'une et l'autre approximations.

Dans l'approximation de la molécule isolée la réactivité d'une position pour une réaction avec un ion est considérée comme étant déterminée par la concentration des électrons présents dans cette position au moment de la réaction. Si le réactif est un ion négatif (comme il advient d'ordinaire lors de substitutions nucléophiles dans des noyaux aromatiques), les électrons π du système conjugué tendront à s'éloigner de l'ion lorsque celui-ci s'approchera : on peut alors admettre que l'effet produit par l'approche de l'ion soit équivalent à une augmentation de l'intégrale de Coulomb de l'atome dont cet ion s'approche. Sur la base de la théorie de M.O. [5] nous pouvons écrire $\delta E \sim q_r \, \delta\alpha_r$ où q_r désigne la densité des électrons π à l'atome r et α_r l'intégrale de Coulomb pour le même atome : l'augmentation la plus faible de E aura lieu pour la valeur la plus faible de q_r ; en d'autres termes, plus la densité de charge q_r est faible, plus élevée est la réactivité nucléophile initiale de la position r-ième.

Dans l'approximation de la théorie de la localisation, on prend comme modèle du complexe activé un ion dans lequel le réactif est tenu en une liaison covalente σ par l'atome de carbone attaqué, cependant que le groupe ou l'atome à substituer est encore fixé à cet atome-là par une liaison covalente σ (en réalité c'est de liaisons partielles qu'il faudrait parler).

Par exemple, dans le cas de l'1-chloro-2-nitronaphtalène attaqué par un ion oxhydryle, le modèle du complexe activé sera le suivant :



L'atome de carbone siège de la substitution, se trouvant initialement dans un état d'hybridation sp^2, est présumé être dans un état voisin de l'état d'hybridation sp^3 et ne fait plus partie du système conjugué. La différence de réactivité entre molécules diverses ou entre les différentes positions d'une molécule est donnée, dans cette approximation, par la différence de variation d'énergie du système des électrons π dans le modèle admis pour le complexe activé (position d dans la courbe de la fig. 1) et à l'état initial (position a). Nous avons fait les calculs, pour nos molécules, aussi bien par l'approximation de la molécule isolée que par celle de l'énergie de localisation suivant la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation standard L.C.A.O. Avec la théorie M.O. pour les molécules contenant des hétéroatomes, le point le plus critique est l'attribution de valeurs appropriées aux paramètres nécessaires, tels que les intégrales de Coulomb (α) pour les hétéroatomes et les intégrales de résonance (β) concernant les hétéroatomes. Quoi qu'il en soit, Longuet, Higgins et Wheland [6] ont fait remarquer que, pour autant qu'on se limite aux niveaux énergétiques, à peu près toute hypothèse rationnelle sur les α et les β mène à un même ensemble de conclusions générales. (Cela ressort très clairement des travaux d'Evans et de ses collaborateurs [7] sur les quinones et les hydroquinones.) Récemment, Jaffé [8] a élaboré une méthode pour obtenir les indications permettant le meilleur choix des paramètres, méthode basée sur la mise en relation des densités électroniques calculées par la voie de la mécanique quantique avec les valeurs des paramètres σ de Hammet.

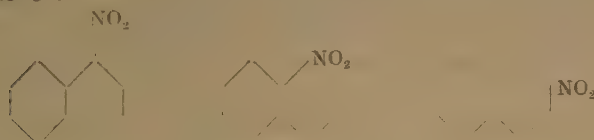
Toutefois Jaffé n'a considéré que des substituants qui introduisent dans le système conjugué uniquement un orbital π, tel que les groupes Cl, F, OH, NH_2, etc. Comme nous avons entrepris des calculs d'après la même méthode pour le groupe nitré, nous avons décidé d'utiliser dans les calculs présentés ici les meilleures valeurs de paramètres tirées du travail de Wheland et Pauling [9] : $\alpha_O = 4$; $\alpha_N = 2$; $\alpha_{Cl} = 0{,}2$; $\beta_{N-O} = \beta_{N-C} = 1$ (toutes ces quantités sont exprimées en unités β, où β est

l'intégrale de résonance pour une liaison C = C standard (par exemple, dans la molécule de benzène : la valeur numérique de β est voisine de — 20 kcal./-mol. ; il est probable que le meilleur choix serait celui de β = — 18 kcal./mol.).

Ces valeurs ont donné des résultats concordant avec les expériences pour la molécule de nitrobenzène dans l'approximation de la molécule isolée et il est donc permis d'en attendre une bonne réponse aussi bien dans le cas des nitronaphtalènes. De telles valeurs semblent assez raisonnables (quoique trop élevées ; les valeurs le plus couramment employées à l'heure actuelle sont : (4) $\alpha_0 = 2$ et $\alpha_N = 1$) pour donner un résultat correct quant à l'énergie de localisation. (Le calcul pour le nitrobenzène d'après la théorie de l'énergie de localisation a été fait par WHELAND [10] suivant une méthode sensiblement différente de celle du présent travail et avec des résultats également concordant avec l'expérience.)

Dans notre calcul ont été introduites trois autres approximations ; nous avons négligé : la conjugaison avec les électrons *p* de l'atome de chlore, le changement de l'intégrale de COULOMB pour tous les atomes de carbone sauf celui auquel est attaché le groupe nitré, et l'intégrale de superposition d'atomes adjacents (autrement dit, nous avons posé $S_{ij} = \delta_{ij}$ où S_{ij} désigne l'intégrale de superposition pour les orbitales π appartenant aux atomes *i* et *j* et δ_{ij} est le symbole de KRONECKER).

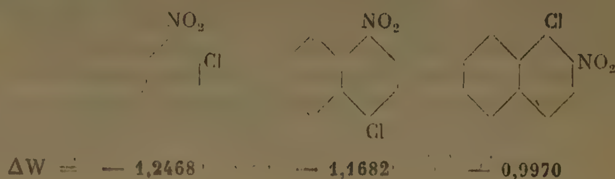
Dans la pratique, nous avons résolu la nouvelle équation pour l'α-nitronaphtalène, le β-nitronaphtalène et pour les trois modèles suivants de complexe activé :



Pour les deux premières molécules, nous avons calculé également les densités de charge sur les différents atomes. Nous possédons ainsi tous les éléments permettant de tracer les courbes d'énergie potentielle pour nos trois molécules. Ces courbes, que l'on trouve à la figure 2, peuvent partir de la même position au stade *a*, du fait que seules les différences d'énergie nous intéressent.

Au stade *b* la position relative des courbes est déterminée par les valeurs des densités électroniques ; à savoir, nous avons pour la position 1 du β-nitronaphtalène : $q = 0{,}566$ électron, et dans l'α-nitronaphtalène : $q = 0{,}792$ à la position 2 et $q = 0{,}632$ à la position 4.

Au stade *d*, la position relative des courbes est donnée par la différence entre l'énergie des électrons π dans l'α- ou dans le β-nitronaphtalène et dans le modèle *ad hoc* de complexe activé ; les résultats sont groupés dans le tableau suivant, où ΔW est exprimé en unités β :



ΔW = — 1,2468 — 1,1682 — 0,9970

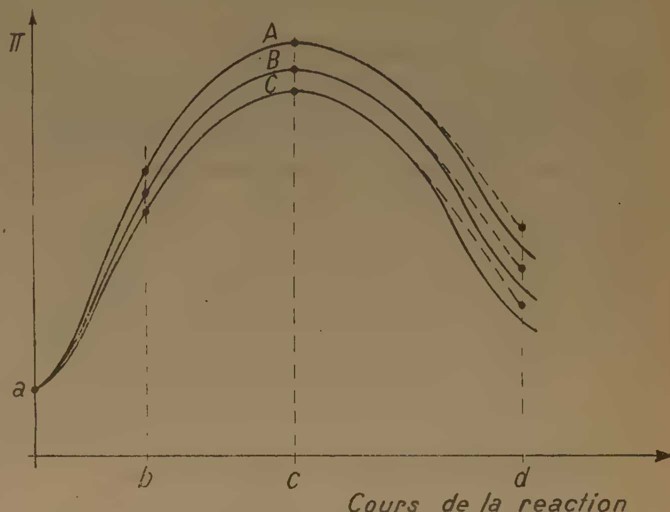


Fig. 2. — Aspect qualitatif des courbes d'énergie potentielle : A = 1-nitro-2-chloronaphtalène ; B = 1-nitro-4-chloronaphtalène ; C = 2-nitro-1-chloronaphtalène.

Les résultats de mécanique quantique indiquent donc pour les deux stades (*b e d*) la même succession de réactivité que celle que nous trouvions par la mesure des constantes de vitesse dans toutes les conditions expérimentales réalisées. Il ressort des résultats de nos expériences que la différence de comportement chimique est due essentiellement à une variation du champ moléculaire agissant sur le centre réactionnel. Aussi, si nous acceptons l'hypothèse d'EVANS et POLANYI [11], suivant laquelle même dans ce cas peuvent être appliquées les conclusions de leur étude de l'influence d'un champ de forces externe sur les fonctions thermodynamiques qui intéressent les équilibres chimiques et les vitesses de réaction (exemple caractéristique : l'influence de la pression extérieure), il en découle que la succession calculée sur la base d'un mécanisme atomique, pour les énergies d'activation à T ≅ 0° K, sera aussi toujours suivie des valeurs de *lg k* (où *k* désigne les constantes de vitesse mesurées à des températures ordinaires), tandis que les énergies d'activation expé-

rimentales peuvent aussi bien se succéder dans un ordre différent. Par conséquent, la succession des constantes de vitesse que nous avons déterminée nous donne l'ordre dans lequel se suivent les courbes de la figure 2 au stade *c*. D'où l'on voit que la « non-crossing rule » chimique est satisfaite et que toutes les deux approximations de mécanique quantique (molécule isolée et énergie de localisation) permettent dans ce cas de prévoir la succession exacte des constantes de vitesse réactionnelle aux températures ordinaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Miller. — *Rev. Pure Appl. Chem.* (1951), **1**, 171. Voir aussi : J. Miller, *J.C.S.* (1952), 3550 ; A. L. Beckwitt, J. Miller, G. D. Lealey, *J.C.S* (1952), 3552. J. Miller, V. A. Williams, *J.C.S.* (1953), 1475.

(2) M. Simonetta, G. Favini. — *Rend. Acc. Lincei* (1953), **14**, VIII, 505.

(3) M. Simonetta, G. Favini. — *Rend. Acc. Lincei* (1953), **14**, VIII, 804.

(4) R. D. Brown. — *Quart. Rev.* (1952), **6**, 63.

(5) C. A. Coulson. — *Proc. Roy. Soc.* (1939), **169**, 413.
C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.* A, (1947), **191**, 39.

(6) H. C. Longuet-Higgins, G. W. Wheland. — *Ann. Rev. Phys. Chem.* (1950), **1**, 133.

(7) M. G. Evans. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42**, 113.
M. G. Evans, J. Gergely, J. de Heer. — *Trans. Far Soc.* (1949), **45**, 312.

(8) H. H. Jaffé. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 279, 778, 1554.

(9) G. W. Wheland, L. Pauling. — *J.A.C.S.* (1935), **57**, 2086.

(10) G. W. Wheland. — *J.A.C.S.* (1942), **64**, 900.

(11) M. G. Evans, M. Polanyi. — *Trans. Far Soc.* (1936), **37**, 1333.

COMPORTEMENT DIÉLECTRIQUE DE L'ALCOOL ISOAMYLIQUE LIQUIDE ET SOLIDE. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ALCOOLS LIQUIDES

par Mme L. REINISCH
(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris)

Manuscrit reçu le 22-4-54

Ce travail fait partie d'un travail d'ensemble sur les alcools liquides et solides entrepris au Laboratoire de Chimie Physique depuis quelques années [1, 38].

A) MÉTHODES, GAMME ET PRÉCISION DES MESURES

Nos mesures ont eu pour but de déterminer la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Notre gamme de fréquence s'étend de 80 c/s à 10 Mc/s. Nos appareils de mesure sont des ponts de WHEATSTONE généralisés et, pour les fréquences supérieures à 0,6 Mc/s, un circuit TT. Nous opérons par substitution. La précision pour ε' est de 1 %, et de 2 à 3 % pour ε''. Lorsque les pertes deviennent trop grandes, nos mesures en basse fréquence doivent subir de fortes corrections, ce qui limite certaines de nos séries de mesures aux fréquences supérieures à 800 c/s.

Pour les températures comprises entre — 40° à + 50° C, nous avons utilisé une cellule analogue à celle de CONNER et SMYTH [2] (condensateur cylindrique, en cuivre doré d'un volume de 12 cm³, d'une capacité utile $C_u = 3{,}42$ pF et d'une capacité résiduelle $C_r = 3{,}20$ pF, muni d'un thermocouple), entourée d'une chemise dans laquelle circulait un liquide de thermostatisation [1]. Dans ce domaine de températures, nous avons opéré à température T fixe et à fréquence f variable (précision de la mesure de température : ± 0,1, au-dessus de 0° où la régulation de la température est automatique, et ± 0,5° au-dessous de 0°) ; ce mode de travail est, en principe, préférable à la détermination à fréquence fixe et à température variable, ne serait-ce que parce qu'on est sûr de faire les mesures sur un échantillon en équilibre thermique, ce qui est d'une importance capitale lorsqu'on se trouve dans une zone de dispersion.

Cependant, pour les températures inférieures à — 40° et jusqu'à la température de l'air liquide, nous avons été obligés, pour des raisons techniques, de recourir à des mesures à fréquence fixe et à température variable. La cellule diélectrique employé était analogue à celle utilisée par FAIRBROTHER [9]. Elle se composait de trois cylindres de platine concentriques dans un tube de verre ; $C_u = 14{,}1$ pF, $C_r = 7{,}0$ pF. La self-induction des fils de connexion d'une longueur de 20 centimètres environ est considérable, ce qui empêche de dépasser la fréquence de 4 Mc/s. Cette cellule était plongée dans un support en bronze massif, introduit lui-même dans un DEWAR rempli d'azote liquide. On laissait remonter doucement la température (∼ 1° toutes les cinq minutes). La mesure de la température se faisait à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine.

B) INTERPRÉTATION DES MESURES

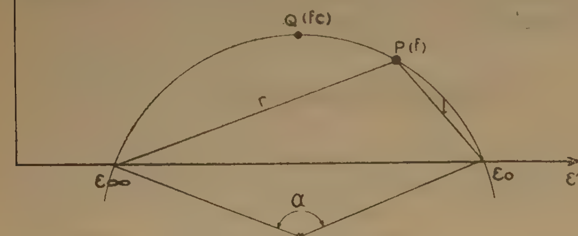
En ce qui concerne l'interprétation des mesures, celle-ci est plus aisée à partir des courbes $\varepsilon'_T(\log f)$ et $\varepsilon''_T(\log f)$ qu'à partir des diagrammes $\varepsilon'_f(T)$ et $\varepsilon''_f(T)$. La variation des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique avec la fréquence dépend d'une façon plus immédiate de certaines grandeurs moléculaires (valeurs probables et distribution des temps de relaxation) que leur variation avec la température. Il en résulte de toute façon la nécessité de passer du réseau de courbes à fréquence fixe et à température variable au réseau de courbes à température fixe et à fréquence variable. De plus, les courbes à température variable ne sont pas seulement insuffisantes pour caractériser les mécanismes moléculaires, mais elles peuvent encore induire en erreur [3], par exemple lorsqu'on a affaire à des points de transition (voir isopentanol, E2).

Pour toutes ces raisons, l'on n'est jamais en droit d'*extrapoler* les courbes $\varepsilon_f'(T)$ et $\varepsilon_f''(T)$ pour en déduire la température extérieure au domaine d'observation — où la fréquence f serait critique. Pourtant, si l'une de ces courbes met en évidence des effets critiques au voisinage d'une température Θ comprise dans le domaine d'observation, l'on peut affirmer que $f = f_c(\Theta)$ est la fréquence critique à la température Θ, et dans ce cas, la méthode à fréquence fixe et tem-

pérature variable est utilisable même lorsque la précision sur ε' et ε'' est faible (comme c'est le cas des expériences de KEUTNER [24] et SZYMANOWSKI [13]).

Au contraire, lorsqu'on opère à température fixe et fréquence variable, l'extrapolation est possible lorsque la fréquence critique à la température des expériences tombe en dehors du domaine accessible. Il suffit d'appliquer la méthode de COLE et COLE [4]. On porte ε'' en fonction de ε' (à T donné). Le diagramme ainsi obtenu est un cercle dont le centre se trouve sur l'axe des ε' pour une dispersion à un seul temps de décroissance et au-dessous de l'axe des ε' lorsqu'il y a distribution de temps de décroissance.

Cette distribution est caractérisée par l'angle α (fig. 1) et correspond soit à la coexistence de plusieurs mécanismes de dispersion (cas tout à fait exceptionnel), soit à la variation avec le temps des barrières de potentiel qui s'opposent à l'orientation de la molécule (cas fréquent, notamment dans les liquides et les verres [16]). Les intersections du cercle de COLE et COLE avec l'axe des ε' fournissent les paliers supérieur ε_0 et inférieur ε_∞ de la constante diélectrique.



$$\frac{1}{r} = \left(\frac{f}{f_c}\right)^{1-\alpha} = \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^{1-\alpha}$$

Fig. 1.

Une relation géométrique simple permet alors de calculer la fréquence critique la plus probable (fig. 1) [7], reliée au temps de décroissance moyen $\bar{t}$ par $2\pi f \bar{t} = 1$. Remarquons que l'allure circulaire du diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ n'est pas la conséquence d'hypothèses spéciales sur les mécanismes moléculaires sous-jacents ; c'est un caractère assez général, commun à tous les phénomènes où le déplacement électrique $\vec{D}$ provoqué par l'application d'un champ $\vec{E}$ et qui possède une certaine inertie, s'approche de sa valeur d'équilibre (lorsqu'on varie le champ $\vec{E}$), selon une fonction exponentielle caractérisée par un temps de décroissance moyen $\bar{t}$. C'est ainsi que le phénomène de MAXWELL-WAGNER (variation de la capacité d'un condensateur hétérogène avec la fréquence) est également caractérisé par un diagramme de COLE et COLE circulaire.

Il arrive cependant que le diagramme de COLE et COLE, tel qu'il est obtenu immédiatement à partir de l'expérience, ne soit pas circulaire, ce qui semble être en contradiction avec ce que nous venons de dire. Il n'en est rien. Mme DALBERT [8] a pu montrer, en effet, que ce cas se présente en général lorsqu'il y a plusieurs domaines de dispersion qui chevauchent les uns sur les autres ou lorsqu'une forte conductivité en courant continu se superpose à une dispersion en basse fréquence. Le même auteur a indiqué comment il était possible de décomposer ce diagramme complexe en ses domaines de dispersion composants qui, eux, sont circulaires, à condition d'admettre que $\varepsilon - \varepsilon_\infty = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (ε_1 = contribution du domaine 1 et ε_2 = contribution du domaine 2).

Remarques sur le champ interne.

C'est à dessein que nous avons employé ici le terme « temps de décroissance », au lieu du terme généralement utilisé « temps de relaxation ». BÖTTCHER [5] d'abord, et tout récemment POWLES [6] d'une façon plus détaillée, ont montré qu'il convenait de faire une distinction très nette entre le temps de décroissance t, caractérisant le phénomène macroscopique de la variation de la constante diélectrique (donc de la polarisation) avec le temps, et le temps de relaxation τ spécifique des processus moléculaires à l'origine des phénomènes macroscopiques. On passe de τ à t par une relation de la forme $t = \beta(\varepsilon_0, \varepsilon_\infty)\tau$. L'expression de la fonction $\beta(\varepsilon_0, \varepsilon_\infty)$ dépend du champ interne admis. On a $\beta = \dfrac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}$ pour le champ de LORENTZ ; $\beta \approx 1$ lorsqu'on étend le champ d'ONSAGER trouvé dans le cas statique, de la façon classique, mais peut-être pas entièrement satisfaisante au cas dynamique ; $\beta = \dfrac{2\varepsilon_0 + 1}{2\varepsilon_\infty + 1}$ lorsque l'extension du champ d'ONSAGER au cas dynamique est faite suivant une méthode différente qui sauvegarde rigoureusement le caractère exponentiel de la décroissance et $\dfrac{\beta\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}$ dans le cas du champ de POWLES.

POWLES a montré, d'autre part, que la validité de l'hypothèse :

$$\varepsilon \text{ total} = \Sigma\, \varepsilon \text{ composants}$$

qui est à la base du procédé de décomposition d'un diagramme complexe de plusieurs domaines de dispersions superposés en ses domaines composants, dépend essentiellement de l'expression du champ interne. Lorsqu'on ne considère que les champs internes cités ici, seule la relation $f = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} F$ (champ de POWLES) permet d'écrire $\varepsilon_{total} = \Sigma\varepsilon_{composants}$ et fait correspondre à une relaxation exponentielle du champ interne une décroissance exponentielle de la polarisation.

C) PURIFICATION DES ALCOOLS

Ayant eu besoin de produits très purs et très secs, nous avons distillé tous nos alcools de la manière suivante :

Le produit commercial a d'abord été déshydraté par addition de sulfate de sodium. Le liquide décanté a été ensuite mélangé à du méthylate de Mg ; après une ébullition à reflux de 5 heures, l'alcool a été distillé directement dans la cellule de mesure, toutes les parties de l'appareil à distiller ayant été préalablement séchées sous vide [10].

Nous avons ensuite relevé l'indice de réfraction des fractions distillées au réfractomètre de PULFRICH. Les indices de plusieurs fractions consécutives n'accusaient pas de différences significatives.

Nos mesures ont porté sur l'hexanol, l'isopentanol, le pentanol, le butanol, l'isobutanol et le propanol. Les caractéristiques physiques de ces substances ont été rassemblées dans le tableau I. Nous commencerons l'exposé de nos résultats par l'isopentanol, corps pour lequel la série de nos mesures est la plus complète.

D) ISOPENTANOL

1) Mesures antérieures.

Il y a une vingtaine d'années, GIRARD et ABADIE, faisant œuvre de précurseur, ont mesuré la constante diélectrique complexe de plusieurs alcools, dont l'isopentanol, à 20° C entre 40 cm. et 600 cm. [11] ; ce mode opératoire ne leur a pas permis la détermination expérimentale de la constante statique. Nous avons tracé le diagramme de COLE et COLE correspondant à leurs mesures. Celui-ci admet, *a priori*, deux interprétations :

a) en traçant un cercle passant par tous les points, sauf par le point correspondant à 120 cm., nous pouvons caractériser la dispersion observée par les constantes suivantes :

$$\varepsilon_0 = 15{,}0 \quad \varepsilon_\infty = 2{,}4 \quad \alpha = 27° \quad \lambda_c = 147 \text{ cm.}$$

b) si l'on tient compte de la mesure à 120 cm., en considérant que le décrochage à cette longueur d'onde est systématique pour plusieurs alcools cités par GIRARD et ABADIE dans ce travail, il est possible d'interpréter le diagramme comme la superposition de deux domaines de dispersion. Dans ces conditions, on obtient :

$$\varepsilon_{01} = 14{,}6 \quad \varepsilon_{\infty 1} = 4{,}8 \quad \alpha_1 = 0 \quad \lambda_{c1} = 177{,}5 \text{ cm.}$$

TABLEAU I

ALCOOL	CONSTANTES PHYSIQUES DES ALCOOLS EXAMINÉS			OBSERVATIONS
	Point d'ébullit. P.E. °C	Point de fusion P.F. °C	Ind. de réfract. n_D	
Hexanol	157,3	— 52	1,4165 à 20° C	
Pentanol	138,0	— 78	1,4099 à 20° C	
Isopentanol	130,5	— 117	1,4084 à 18° C	Conductivité du volume soumis aux mesures diélectriques à 25° C : 2 μ mho par la mesure directe ; même valeur à 0,2 μ mho près par extrapolation des mesures de pertes diélectriques en B.F.
Butanol	117,5	— 83	1,3973 à 22° C	
Isobutanol	108,4	— 108	1,3968 à 18° C	
Propanol	97,5	— 127	1,3854 à 20° C	La teneur en eau de l'échantillon utilisé a été dosée par action d'un radical libre sur le produit [27] ; elle est de 10^{-6} mole H_2O/mole propanol.

A partir de ces valeurs, nous avons essayé de calculer les constantes du second domaine en appliquant la méthode DALBERT, à laquelle il a été fait allusion plus haut, aux mesures à 13 et 71 cm. Or, après réduction, ces deux points ne se placent pas sur un cercle. Ceci, joint au fait que les constantes ε_{01} et $\varepsilon_{\infty 1}$ ne correspondent pas aux valeurs que nous avons obtenues pour ces grandeurs, nous ont fait éliminer la seconde alternative. Nous reviendrons, dans ce qui suit, sur la comparaison des constantes obtenues dans le cas *a)* avec nos valeurs.

2) Résultats de nos mesures.

a) *Liquide.* Des mesures faites à 25° C, nous avons pu tirer uniquement la valeur $\varepsilon_0 = 15{,}2$, parce que notre domaine de fréquence présente seulement l'amorce de la dispersion, ce qui empêche de tracer le cercle de COLE et COLE. A 0,7° C par contre et au-dessous, les mesures permettent de saisir une grande partie de la dispersion et d'obtenir graphiquement toutes les constantes (ε_0, ε_∞, λ_c) (fig. 3) (tableau II). Pour les températures inférieures à — 40°, nous avons dû passer par les courbes $\varepsilon_f'(T)$ et $\varepsilon_f''(T)$ (fig. 1).

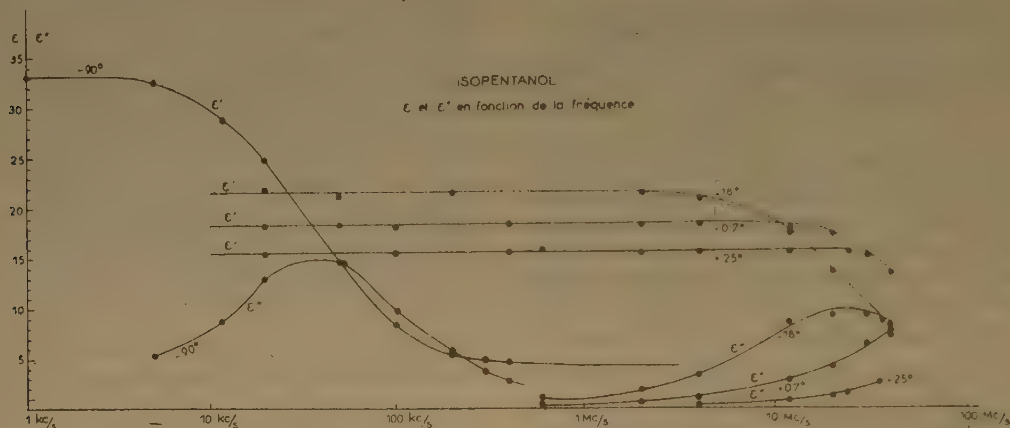


Fig. 2.

Nous disposons, d'autre part, de la longueur d'onde critique à 18° (mesures de SZYMANOWSKI) [12] : $\lambda_c = 180$ cm. Ainsi que nous le verrons plus loin (fig. 5), cette mesure se place très bien sur la droite $\log \lambda_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ obtenue par nous.

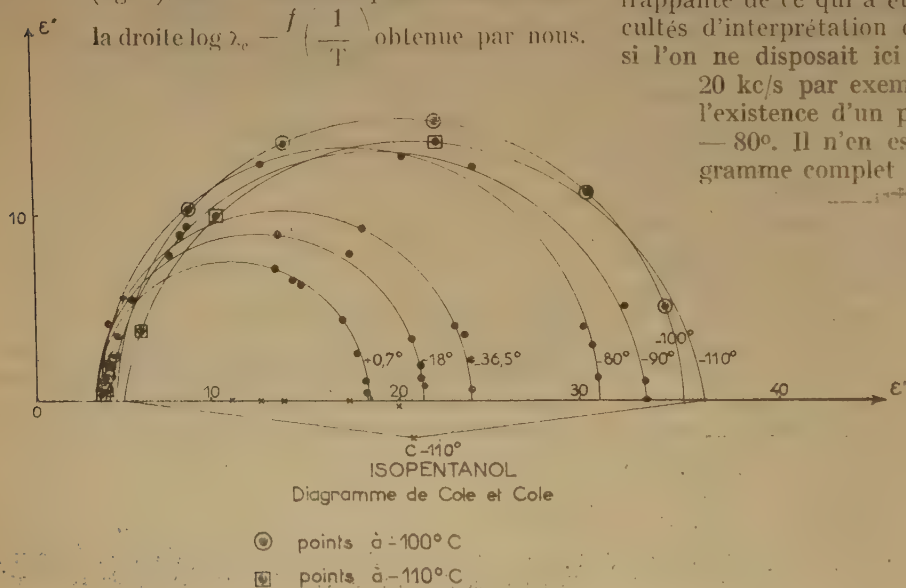


Fig. 3.

Ce dernier graphique offre d'ailleurs une illustration frappante de ce qui a été dit plus haut sur les difficultés d'interprétation des courbes $\varepsilon_f'(T)$. En effet, si l'on ne disposait ici que d'une seule courbe, à 20 kc/s par exemple, on pourrait conclure à l'existence d'un point de transformation vers — 80°. Il n'en est cependant rien et le diagramme complet révèle simplement le déplacement de la région de dispersion avec la température.

La lecture du tableau II montre qu'au-dessus de — 80°, il y a dispersion à temps de décroissance unique. Au-dessous de cette température, apparaît une étroite distribution de temps de décroissance. On voit, d'autre part, sur les graphiques qu'à — 90° plusieurs points se détachent du cercle du côté des

courtes longueurs d'onde. Les diagrammes correspondant aux températures de — 100° C et — 110° C présentent la même caractéristique, mais d'une façon plus prononcée. Nous supposons qu'à ces basses températures, il apparaît un second domaine de dispersion et nous rattachons cette observation aux résultats obtenus par Cole et Davidson (13)

Tableau II

Premier domaine de dispersion de l'isopentanol

T° C	ε_0	ε_∞	α	λ_c cm.
25°	15,2			—
0,7°	18,0	3,2	0	$4,55 \times 10^{2}$
18°	21,2	3,2	0	$1,50 \quad 10^{3}$
36,5°	23,8	3,2	0	$5,00 \times 10^{3}$
80°	30,6	3,5	0°	$2,6 \times 10^{5}$
- 90°	33,2	4	10°	$9,24 \times 10^{5}$
- 100°	35,2	4,4	5°	$4,75 \times 10^{6}$
110°	36,2	4,8	12°	$3,4 \times 10^{7}$ mes. peu sûre

pour le propanol en surfusion et par Cole et Hassion (14) pour l'éthanol en surfusion. Nous avons essayé de séparer les deux domaines observés à — 110° C par le procédé Dalbert et nous avons pu caractériser le deuxième par les constantes suivantes :

$$\varepsilon_{0_2} = 4,8 \quad \varepsilon_{\infty 2} = 3 \quad f_{c2} = (20 \text{ Kc/s}) \text{ ou } \lambda c_2 = 1,5 \times 10^6 \text{ cm.}$$
$$\alpha_2 = 70°$$

En ce qui concerne l'interprétation théorique de ces deux domaines de dispersion, nous pensons qu'il est possible, ainsi que le font Hasted pour l'eau (15) et Brot, Magat et Reinisch pour d'autres alcools (16) d'attribuer le premier domaine à la rotation gênée de la molécule à l'intérieur de complexes quasi-cristallins, ou à la vitesse de destruction (durée de vie) de ces complexes quasi-cristallins, le second domaine à la rotation gênée de la molécule libre ou liée par une seule liaison H. Citons à l'appui de cette thèse le fait que $\varepsilon_{0_2} = \varepsilon_{\infty 1}$ augmente lorsque la température diminue, ce qui exclut, ainsi que l'a montré E. Bauer, l'hypothèse de librations comme origine du second domaine (16a). D'autre part, l'augmentation de ε_{0_2} est moindre que celle de ε_{0_1} (en effet $\left(\frac{\varepsilon_{01}}{\varepsilon_{\infty 1}}\right)_{0,7^\circ} = 5,6$; $\left(\frac{\varepsilon_{01}}{\varepsilon_{\infty 1}}\right)_{-110^\circ} = 7,5$), ce qui pourrait s'expliquer du fait que le nombre de dipôles libres diminue avec la température.

Puisque $\varepsilon_{\infty 2}$ est supérieur à $n^2_{opt} = 2$, il faut s'attendre soit à l'existence d'un troisième domaine de dispersion d'orientation, analogue à ce que Cole, Davidson et Hassion (13, 14) prétendent avoir observé dans les deux alcools étudiés par eux, soit à une dispersion par libration des molécules autour de leur position d'équilibre. Nous reviendrons sur ce point. Ajoutons seulement que M. Bruma, en faisant un essai qualitatif, a observé de fortes pertes à 10 cm. (17).

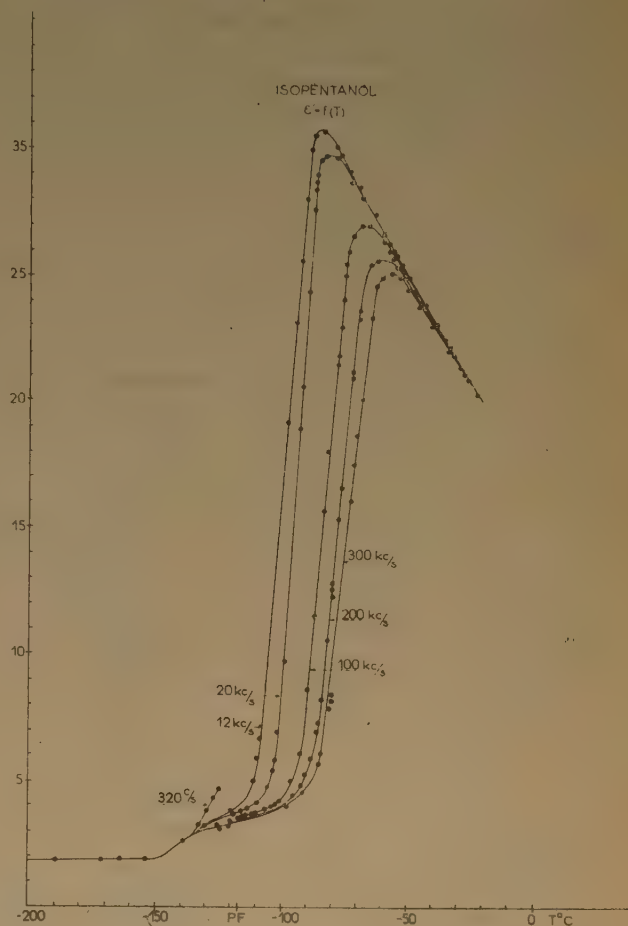


Fig. 4 a.

Nous avons également tracé le graphique $\log \lambda_c / \left(\frac{1}{T}\right)$ qui est linéaire (fig. 5). Ceci est conforme à la théorie d'Eyring (18) qui assimile, du point de vue formel, l'orientation dipolaire à une réaction chimique monomoléculaire, à vitesse finie, ce qui signifie dans le cas qui nous intéresse, que les molécules oscillent autour d'une position (ou orientation) d'équilibre donnée jusqu'au moment où leur énergie thermique est suffisante pour passer d'une position

(ou orientation) d'équilibre à une autre. En partant de cette hypothèse, on obtient une équation analogue à celle d'ARRHÉNIUS :

$$\lambda_c = A \exp E^{\ne}/RT$$

La pente de la droite correspondante en coordonnées semi-logarithmiques permet de calculer E. Ici :

$$E^{\ne} = 8{,}9 \text{ Kcal/mole}$$

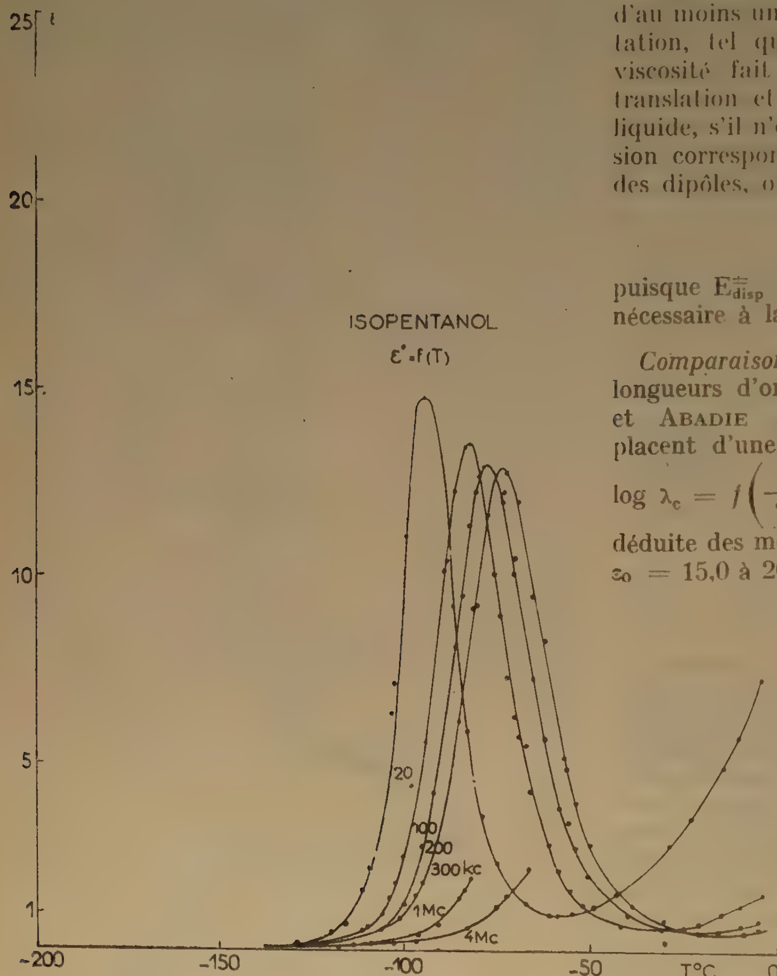


Fig. 4 b.

nous avons également calculé $S^{\ne}$ par $S^{\ne} = \dfrac{E^{\ne} - F^{\ne}}{T}$

avec :

$$F_2^{\ne} = 1{,}33 \, [\log \lambda_c + 1{,}38]$$

(formule d'EYRING, le champ interne admis étant celui de POWLES).

On trouve ainsi $S_{20} = 11{,}3$ u.e.

Nous avons comparé l'énergie d'activation que nous venons d'évaluer, $E_1^{\ne} = 8{,}9$ Kcal/mole, à l'énergie d'activation de la viscosité, calculée d'après la variation du coefficient de viscosité [18] :

$$E^{\ne}_{\text{visc}} = 5{,}7 \text{ Kcal/mole}$$

Le fait que $E_1 > E_{\text{visc}}$ nous semble constituer un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'au moins un autre domaine de dispersion, d'orientation, tel que $E_2^{\ne} < E_{\text{visc}}$. En effet, comme la viscosité fait intervenir tous les mécanismes de translation et de rotation qui s'effectuent dans le liquide, s'il n'existait qu'un seul domaine de dispersion correspondant à un changement d'orientation des dipôles, on devrait avoir :

$$E^{\ne}_{\text{disp}} < E^{\ne}_{\text{visc}}$$

puisque $E^{\ne}_{\text{disp}}$ ne contient pas l'énergie d'activation nécessaire à la translation des molécules.

Comparaisons avec les mesures antérieures. Les longueurs d'onde critiques observées par GIRARD et ABADIE ainsi que par SZYMANOWSKY se placent d'une façon satisfaisante sur notre droite $\log \lambda_c = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$. Cependant, la constante statique déduite des mesures de GIRARD et ABADIE, à savoir $\varepsilon_0 = 15{,}0$ à 20° C, est un peu inférieure à la valeur obtenue par interpolation entre nos mesures à 25° et 0,7°, soit $\varepsilon_0^{20°} = 15{,}6$.

D'autre part, ainsi que nous l'avons déjà dit, nous n'observons pas de distribution des temps de décroissance au-dessus de — 90° tandis que celle qu'ont trouvée GIRARD et ABADIE à + 20° C est considérable.

b) *Isopentanol solide.* Le passage par le point de fusion n'entraîne aucun déplacement brusque de la première région de dispersion.

Ceci semble indiquer que l'isopentanol solide est amorphe.

Signalons toutefois que le seul critère de la continuité des fréquences critiques de part et d'autre du point de fusion ne suffit pas pour étayer cette conclusion. Une variation continue de la fréquence critique peut également s'observer dans le cas où un solide cristallin donne, par fusion, un liquide pour lequel la dispersion diélectrique observée correspond à la durée moyenne de rotation gênée de la molécule à l'intéreur du complexe quasicristallin et non à la durée de vie de ce complexe (c'est le cas où la durée de vie du complexe est supérieure au temps moyen de réorientation de la molécule à l'intérieur du complexe).

Lorsque l'on trace le diagramme de COLE et COLE pour le solide, on s'aperçoit que les points représentatifs correspondant aux petites longueurs d'onde ne se placent pas sur un cercle, mais sur une portion de droite. Un tel comportement a été déjà observé plusieurs fois à proximité du point de solidification par différents auteurs, en général pour des corps vitreux (DAVIDSON et COLE pour le propylène glycol et le glycérol [20], DALBERT pour le n octanol-1 [1], moi-même pour le n-octan-D-ol-1 [21] et le cyclohexanol au voisinage du point de transformation [22].

Nous avons également mesuré la constante diélectrique à la température de l'azote liquide. Il n'y a plus de dispersion : ε devient égal à n^2. (La valeur effectivement mesurée par nous est légèrement inférieure à $n^2 = 1{,}98$, ce que nous attribuons aux inclusions d'air dans le corps amorphe.)

L'égalité entre n^2 et ε_{sol} à basse température indique qu'il n'existe pas de domaine de dispersion dû aux librations dans l'alcool isoamylique solide ; ceci exclut également la possibilité d'un tel mécanisme dans le liquide. Le troisième domaine de dispersion dans le liquide dont nous avons prévu l'existence plus haut, ne pourrait donc provenir que d'un mécanisme de rotation gênée.

14,9. Les mesures de GIRARD et ABADIE fournissent par extrapolation des cercles de COLE et COLE $\varepsilon_0^{20°} = 14{,}1$ et par ailleurs $\varepsilon_\infty^{20°} = 2{,}7$, $\alpha = 21°$, $\lambda_c = 131$ cm.

Nous avons pu caractériser la dispersion à 0,7° C par les constantes suivantes : $\varepsilon_\infty = 3{,}4$, $\alpha = 0$, $\lambda_c = 405$ cm.

Ici encore, nous sommes en désaccord avec GIRARD et ABADIE, surtout en ce qui concerne l'angle α qui mesure la distribution des temps de décroissance. Ceci nous fait supposer que, peut-être, les valeurs des pertes trouvées par GIRARD et ABADIE seraient systématiquement trop basses.

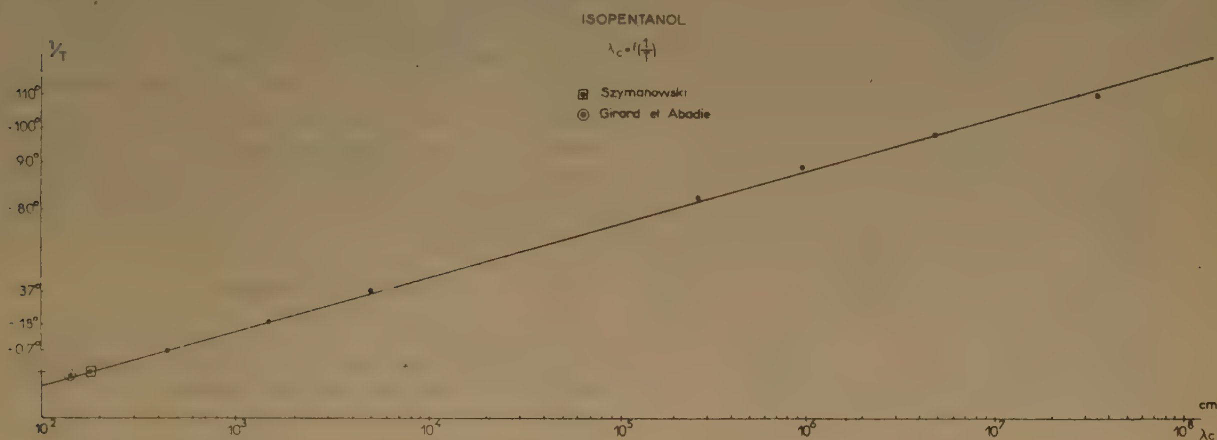


Fig. 5.

En ce qui concerne les longueurs d'onde critiques, les mesures de GIRARD et ABADIE, ainsi que les nôtres, concordent très bien avec les déterminations de BENOIT [23]. SZYMANOWSKI [12] et KEUTNER [24] [les valeurs de KEUTNER ont dû être corrigées à cause de la différence entre n^2 et ε_∞ [16]]. La droite $\log \lambda_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 6) fournit alors $E^{\ddagger} = 8{,}8$ Kcal/mole ($E^{\ddagger}_{visc} = 5{,}2$ Kcal/mole) et $S^{\ddagger}_{20°} = 14{,}0$ u.e. Comme pour le cas de l'isopentanol, l'écart entre $n^2_{150\mu} = 2{,}15$ et ε_∞, ainsi que le fait que $E^{\ddagger} < E_{visc}$ nous suggèrent l'existence d'autres domaines de dispersion.

E) PENTANOL NORMAL

Nous avons obtenu pour la constante statique à + 48° C, $\varepsilon_0 = 11{,}8$; à 25°, $\varepsilon_0 = 14{,}4$ et à 0,7°, $\varepsilon_0 = 17{,}2$. Ceci nous donne par interpolation $\varepsilon_0^{20°}$ =

F) BUTANOL NORMAL

Nos mesures ont été faites à 49°, 25°, 0,7° et − 25° C et ont donné les résultats suivants :

TABLEAU II

Butanol *n*

T	ε_0	ε_∞	α	λ_c cm.
39°	13,8	le domaine de dispersion se trouve		
25°	17,4 (M.I.T. 17,4)	à des longueurs d'onde plus courtes que celles de nos mesures.		
0,7°	20,6	3,1	0	258
– 25°	23,8	3,8	0	1220

Ce corps a été étudié par un grand nombre d'auteurs. La concordance de toutes ces mesures entre elles

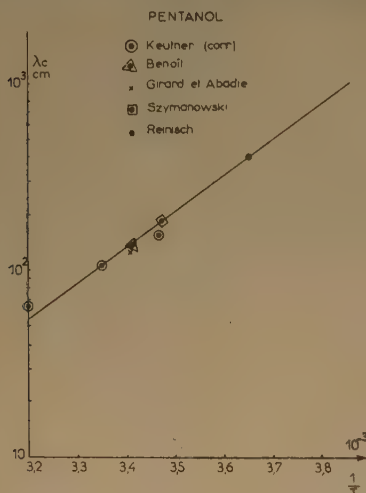


Fig. 6.

et avec les nôtres est très satisfaisante en ce qui concerne la longueur d'onde critique et permet de calculer $E^{\neq} = 7,8$ Kcal/mole et $S^{\neq}_{20°} = 11,0$ u.e. ($E^{\neq}_{visc} = 4,6$ Kcal/mole).

Nous ne reprendrons pas ici la comparaison détaillée de l'ensemble des mesures faites [voir réf. (16)].

Nous ajouterons seulement que, pour les mesures de GIRARD et ABADIE sur le butanol, dont nous n'avons pas tenu compte dans la référence (16), l'interprétation est délicate. Le cercle de COLE et COLE (16), qui s'adapte le mieux aux points de mesure, fournit les constantes suivantes :

$T = 20°$ C : $\varepsilon_0 = 17,9$, $\varepsilon_\infty = 4,9$, $\alpha = 28°$, $\lambda_c = 144$ cm.

La valeur de ε_0 concorde bien avec ce que nous trouvons par interpolation à 20° ($\varepsilon_0^{20°} = 18,0$). La valeur de α nous paraît élevée puisque nous obtenons à 0,7° et – 25° C, $\alpha = 0$; signalons toutefois que les mesures du M.I.T. (26) à 25° C indiquent également l'existence d'une distribution des temps de relaxation caractérisée par $\alpha = 17°$.

En ce qui concerne la longueur d'onde critique de GIRARD et ABADIE, elle se place nettement au-dessus de la droite adoptée par nous pour le calcul de $E^{\neq}$. ε_∞ semble également nettement trop élevée : nous trouvons 3,1 à 0,7° C, M.I.T. fournit 3,0 à 25° C. Quoiqu'il en soit, l'existence d'un second domaine de dispersion semble certaine.

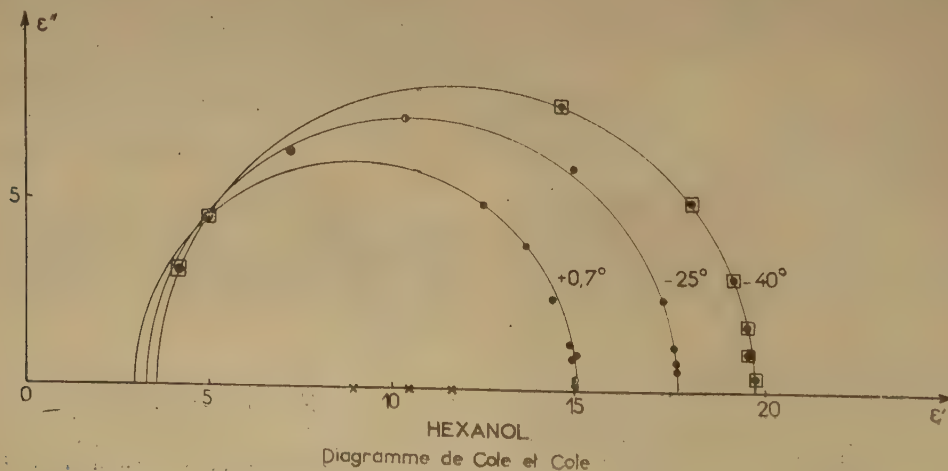
G) ISOBUTANOL

Nous avons fait à 24° C des mesures qui nous ont donné la constante diélectrique statique $\varepsilon_0 = 18,2$. En ce qui concerne les mesures à 0,7° C, le cercle de COLE et COLE fournit :

$$\varepsilon_0 = 21,3, \quad \varepsilon_\infty = 3,1, \quad \alpha = 0, \quad \lambda_c = 340 \text{ cm.}$$

Les mesures de GIRARD et ABADIE semblent indiquer λ_c à 20° = 120 cm. SZYMANOWSKI (12) a obtenu à 15° : $\lambda_c = 182$ cm. Cette mesure jointe à la nôtre à 0,7° C permet d'obtenir :

$$E^{\neq} = 6,8 \text{ kcal}, \quad S_{20°}^{\neq} = +7,2 \text{ u.e.}$$



HEXANOL
Diagramme de Cole et Cole

Fig. 7.

On a par ailleurs :

$$E^{\neq}_{\text{visc}} = 5{,}74 \text{ kcal/mole}$$

H) PROPANOL NORMAL

Nos mesures à 48° C, 25° C et 0,7° C ne permettent pas de caractériser le domaine de dispersion qui, à toutes ces températures, est situé à des longueurs d'onde inférieures à celles de nos mesures. Nous avons obtenu :

$$\varepsilon_0^{18°} = 16{,}6, \quad \varepsilon_0^{25°} = 19{,}7, \quad \varepsilon_0^{0,7°} = 23{,}3$$

Par interpolation, on obtient :

$$\varepsilon_0^{20°} = 20{,}3$$

Les mesures combinées des autres auteurs fournissent $\varepsilon_0^{20°} = 20{,}1$ ([26], [24], [12]). L'accord est donc satisfaisant sur ce point.

I) HEXANOL

Nos mesures sont résumées dans le tableau III.

TABLEAU III

T° C.	ε_0	ε_∞	α	λ_c cm
25°	12,5			
0,7°	15,0	3,0	0	$5{,}55 \times 10^2$
25°	17,7	3,3	0	$2{,}5 \times 10^3$
40°	19,7	3,6	0	$5{,}12 \times 10^3$

Pour ce corps, on dispose des longueurs d'onde critiques à 15°, 25° et 35° C [KEUTNER ([24])]. En combinant toutes ces données, on trouve une énergie d'activation $E^{\neq} = 8{,}2$ kcal/mole ($E^{\neq}_{\text{visc}} = 5{,}5$ Kcal/mole) et $S^{\neq}_{20°} = +11{,}6$ u.e.

Ajoutons pour terminer que le second domaine de dispersion, dont l'existence se révèle indirectement par la variation de notre ε_∞ avec la température et par la valeur du rapport $\dfrac{E^{\neq}}{E^{\neq}_{\text{visc}}} > 1$ a été mis en évidence par les mesures de MM. BRUMA et BROT ([16], [29]) à 10 cm et 3,2 cm.

Ce travail a été effectué sous la haute direction de M. le Professeur Edmond BAUER, que je prie de bien vouloir agréer ici mes remerciements respectueux. Je suis également reconnaissant à M. Michel MAGAT, Maître de recherches, pour l'aide constante et les conseils avisés qui m'ont permis de mener à bonne fin cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. DALBERT. — *Rev. Gén. Electricité*, 1953, **62**, 237 ; *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 329.
(2) W. P. CONNER et C. P. SMYTH. — *J. am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 382.
(3) Voir aussi K. WURSTLIN. — Communication au Congres sur la relaxation. Marburg 1953, à paraître dans *Koll. Zschr.*
(4) K. S. COLE et R. H. COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
(5) C. F. J. BOTTCHER. — *Theory of Electric Polarisation*. Elsevier 1952, 356.
(6) J. G. POWLES. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 633.
(7) F. H. BRANIN Jr et C. P. SMYTH. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1121.
(8) R. DALBERT. — *Rev. Gén. Caoutchouc*, 1952, **29**, 588.
(9) F. FAIRBROTHER. — *J. Chem. Soc.*, London 1932, 43 ; *Proc. Roy. Soc. A*, 1933, **142**, 173.
(10) Synthèses organiques.
(11) P. GIRARD et P. ABADIE. — *C. R.*, 1932, **195**, 119.
(12) W. T. SZYMANOWSKI. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 809.
(13) R. H. COLE et D. W. DAVIDSON. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1389.
(14) R. H. COLE et F. X. HASSION. — *Nature*, 1953, **172**, 213.
(15) J. B. HASTED. — *J. Chim. Phys.*, **50**, nos 7-8, C 35.
(16) C. BROT, M. MAGAT et L. REINISCH. — Communication au Congrès sur la relaxation, Marburg 1953. A paraître dans *Koll. Zschr.*
(16 *a*) E. BAUER. — *Cah. de Phys.*, 1944, **20**, 1 ; 1944, **21**, 21.
(17) M. BRUMA. — Communication privée.
(18) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING. — *The Theory of Rate Processes*. New-York, 1941, 544.
(19) D'après les « *Annual Tables* » *of Physical Constants*, 1941.
(20) D. W. DAVIDSON et R. H. COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1484.
(21) M. CORVAL et L. REINISCH. — *C. R.*, 1952, **234**, 724.
(22) L. REINISCH. — *C. R.*, 1953, **50**, 237.
(23) J. BENOIT. — *Colloque sur la Polarisation de la Matière*, Paris 1949, p. 20.
(24) E. KEUTNER. — *Ann. der Physik*, 1936, **27**, 29.
(25) C. H. CARTWRIGHT et J. ERRERA. — *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1935, **3**, 649.
(26) *Technical Report* 36, 57. Laboratory Insulation Research M.I.T. (1950, 1953).
(27) A. CHAPIRO. — Communication privée.
(28) C. OPPENHEIM. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 371.
(29) M. BRUMA. — *Thèse*, Paris 1952.

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR DES SOLS DE BATONNETS ORIENTÉS

par C. WIPPLER

Strasbourg, Centre de Recherches sur les Macromolécules

Manuscrit reçu le 23-I-54

SOMMAIRE

L'intensité de la lumière diffusée par des solutions de bâtonnets varie lorsqu'on soumet les bâtonnets à un champ orientateur. Nous avons calculé, pour des taux d'orientation faibles, l'expression de cette variation dans le cas où l'orientation est due à un champ électrique ou à un champ hydrodynamique. Nous discutons de l'intérêt de telles mesures par rapport à des mesures successives de diffusion de la lumière, d'effet KERR et de biréfringence d'écoulement. L'intérêt de la méthode vient du fait que l'on peut étudier l'effet de l'orientation, même en l'absence d'anisotropie optique des particules dissoutes, le paramètre remplaçant cette anisotropie étant le rapport L/λ' de la longueur du bâtonnet à la longueur d'onde de la lumière incidente.

1. Introduction.

Les mesures de la diffusion de la lumière, de l'effet KERR et de la biréfringence d'écoulement permettent d'obtenir de nombreux renseignements sur les propriétés des particules en solution.

Nous nous sommes demandé si l'étude de la diffusion de la lumière par des particules orientées dans un champ électrique ou dans un champ hydrodynamique ne fournirait pas des résultats du même ordre ou même plus complets. On sait qu'un champ électrique appliqué à un sol de bâtonnets provoque une variation importante de la quantité de lumière diffusée par ce sol et nous avons montré, dans une publication antérieure (1), que cette variation était due aux modifications produites dans les interférences intramoléculaires par l'orientation du milieu.

D'une façon très générale, le problème que nous devrions aborder peut être énoncé ainsi : étant donné une solution de particules de forme quelconque et une fonction de répartition des orientations de ces particules, calculer l'intensité de la lumière diffusée par la solution.

Dans cet article, nous nous contenterons d'examiner un cas particulier important : celui où les particules sont des bâtonnets très allongés et où les fonctions de répartition correspondent à une orientation de dipôles par un champ électrique d'une part et, d'autre part, à une orientation par un champ hydrodynamique.

Il est clair que les méthodes employées pourront être utilisées dans des cas plus généraux.

2. Formules générales.

Si nous supposons le faisceau de lumière incidente et le faisceau de lumière diffusée polarisés verticalement, l'intensité de la lumière diffusée par un bâtonnet est donnée par l'expression :

$$I(\theta) = \frac{K'}{4\pi} \cdot \frac{\sin^2(\mu \cos \varphi)}{\mu^2 \cos^2 \varphi} \qquad (1)$$

où K' est une constante dépendant uniquement des caractéristiques optiques du solvant et du soluté et où μ représente la quantité $\frac{2\pi L}{\lambda'} \sin \frac{\theta}{2}$, L étant la longueur du bâtonnet, λ' la longueur d'onde de la lumière dans la solution, θ l'angle compris entre les directions du faisceau incident et du faisceau diffusé et φ l'angle compris entre l'axe du bâtonnet et la bissectrice extérieure de l'angle formé par le rayon incident et le rayon diffusé.

Lorsque l'on opère en lumière naturelle, il suffit de multiplier le membre de droite de l'équation (1) par le facteur de THOMSON : $(1 + \cos^2 \theta)$.

La formule (1) n'est valable, en toute rigueur, que pour des bâtonnets optiquement isotropes dont l'indice de réfraction est voisin de celui du solvant. Rappelons ici que l'anisotropie optique d'une particule se compose de deux termes ; le premier est dû à l'arrangement des molécules la constituant : c'est l'anisotropie de structure ; le second doit son existence à l'anisotropie du champ électrique incident à l'intérieur de la particule (facteurs de MAXWELL) (2) : c'est l'anisotropie de forme.

Le cas du bâtonnet isotrope correspond au cas où l'anisotropie de forme compense l'anisotropie de structure. Cependant, puisque les solutions de bâtonnets présentent souvent de la biréfringence d'écou-

lement et de la biréfringence électrique, cette condition n'est pas toujours vérifiée. HORN, BENOIT et OSTER (3) ont donné une formule permettant de tenir compte de cette anisotropie. Toutefois, il semble que dans la plupart des cas observés, la contribution de l'anisotropie à la diffusion de la lumière soit toujours faible. Dans un but de simplicité, nous admettrons donc que l'effet de l'anisotropie est négligeable et qu'il est toujours possible d'utiliser la formule (1), quitte à corriger plus tard les résultats pour tenir compte de l'anisotropie.

Soit alors $\rho(\sigma) d\sigma$ la probabilité de trouver le bâtonnet dans l'élément de surface $d\sigma$ de la sphère unité (Σ) ayant pour centre l'une des extrémités du bâtonnet.

Si la solution est infiniment diluée, l'intensité de la lumière qu'elle diffuse s'obtiendra simplement en faisant la moyenne des intensités pour toutes les orientations possibles, ce qui donne :

$$I(\theta) = \frac{K}{4\pi} \int_{(\Sigma)} \frac{\sin^2(\mu \cos\varphi)}{\mu^2 \cos^2\varphi} \rho(\sigma)\, d\sigma \qquad (2)$$

Dans le cas où les bâtonnets présentent, par suite du mouvement brownien, toutes les orientations possibles avec la même probabilité ($\rho(\sigma) = 1$), il est évident que l'on retrouve le résultat classique :

$$I_0(\theta) = \frac{K}{4\pi} \int_{(\Sigma)} \frac{\sin^2(\mu\cos\varphi)}{\mu^2\cos^2\varphi}\, d\sigma =$$

$$\frac{K}{\mu} \int_0^{2\mu} \frac{\sin\mu}{\mu}\, d\mu - K\left(\frac{\sin\mu}{\mu}\right)^2 \qquad (3)$$

A) *Cas de l'orientation de dipôles dans un champ électrique extérieur.*

Supposons, tout d'abord, que la fonction de distribution ne dépende que d'une seule variable. Tout en étant relativement simple, ce problème est d'un grand intérêt pratique puisqu'il englobe tous les cas de distribution à symétrie axiale comme celles produites par un champ électrique ou magnétique. Bien que nous ne prenions comme exemple dans ce qui suit que l'orientation par un champ électrique, il est évident que les résultats obtenus se généralisent sans peine à tous les cas de ce type.

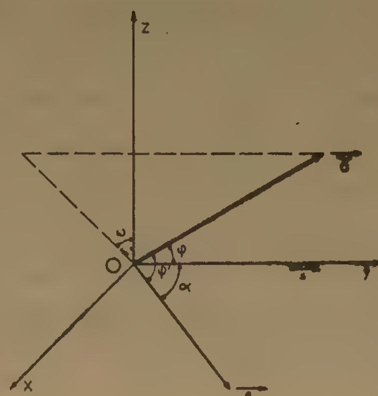
Soit $\vec{e}$ le vecteur unité porté par la direction du champ électrique. Soit $\vec{s}$ le vecteur défini par la relation $\vec{s} = \vec{s'} - \vec{s_0}$, où $\vec{s'}$ est le vecteur unité porté par la direction du faisceau incident et $\vec{s_0}$ le vecteur unité porté par la direction du faisceau diffusé. Choisissons alors un système d'axes de coordonnées tel que Oy soit confondu avec $\vec{s'}$, le plan O_{xy} contenant le vecteur $\vec{e}$.

$\rho(\sigma)$ est maintenant une fonction de l'angle φ' que font entre eux l'axe du bâtonnet $\vec{\gamma}$ et le vecteur $\vec{e}$ et nous pouvons écrire :

$$I(\theta) = \frac{K}{4\pi} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \mu \cos\varphi}{\mu^2} \rho(\varphi') \sin\varphi\, d\varphi\, d\omega \qquad (4)$$

ω étant l'angle que fait la projection de $\vec{\gamma}$ sur Oxy avec Oz. Il est, en principe, toujours possible de

Fig. 1



développer une fonction du type de $\rho(\varphi')$ en une série de polynômes de LEGENDRE, c'est-à-dire d'écrire $\rho(\varphi')$ sous la forme :

$$\rho(\varphi') = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(u) \qquad (5)$$

en posant : $\cos\varphi' = u$ et en appelant P_n le polynôme de LEGENDRE d'ordre n.

En portant dans (4) la valeur $\rho(\varphi')$ donnée par (5), on obtient :

$$I(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n I_n$$

I_n étant défini par la relation :

$$I_n = \frac{K}{4\pi} \int_{(\Sigma)} \frac{\sin^2(\mu\cos\varphi)}{\mu^2\cos^2\varphi} P_n\, d\sigma$$

Il est possible de calculer les premiers termes de cette expression. En effet, comme $a_0 P_0(u) = 1$, I_0 sera égal à l'intensité diffusée par la solution en l'absence de champ électrique.

Puis $P_1(u) = u$, d'où $I_1 = 0$. $P_2(u) = 1/3(3\,u^2 - 1)$, d'où :

$$I_2 = -\frac{I_0}{2} + \frac{3}{8\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Big|\sin^2\alpha\,\sin^2\omega + 2\sin\alpha\,\cos\alpha\,\cos\omega\,\cos\varphi\,\sin\varphi + \cos^2\varphi\,(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\,\sin^2\omega)\Big|\,\frac{\sin^2(\mu\cos\varphi)}{\mu^2\cos^2\varphi}\,\sin\varphi\,d\varphi\,d\omega$$

où α est l'angle compris entre $\vec{s}$ et $\vec{e}$. Ce qui conduit finalement à la variation de l'intensité diffusée due à la présence d'un champ électrique :

$$\Delta I = I - I_0 = \frac{3}{4}\,a_2\,(1 - 3\cos^2\alpha)\left[\frac{I_0}{3} + \frac{\sin^2\mu}{4\,\mu^3} - \frac{1}{2\,\mu^2}\right] + \sum_{n=4}^{\infty} a_n\,I_n \qquad (6)$$

Lorsque le champ électrique est suffisamment faible, on peut limiter le développement de ΔI à son premier terme et écrire :

$$\Delta I = \frac{3}{4}\,a_2\,(1 - 3\cos^2\alpha)\,F(\mu) \qquad (7)$$

avec :

$$F(\mu) = \frac{I_0}{3} + \frac{\sin^2}{4\,\mu^3} - \frac{1}{2\,\mu^2}$$

Dans le cas extrême où toutes les particules sont orientées parallèlement à la direction du champ, on trouve facilement que l'intensité diffusée a pour expression :

$$I(\theta) = \frac{\sin^2(\mu\cos\alpha)}{\mu^2\cos^2\alpha} \qquad (8)$$

Discussion.

Une première méthode de discussion consiste à comparer le diagramme de diffusion, c'est-à-dire l'inverse de l'intensité diffusée en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2}$ en présence et en l'absence de champ électrique en maintenant constante la valeur de α.

L'écart entre les deux courbes obtenues est toujours nul pour $\theta = 0$ et croît avec θ, mais cet écart peut être soit positif soit négatif, suivant la valeur de α.

A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 2 trois courbes correspondant à trois cas extrêmes. La première est celle que l'on obtiendrait en l'absence de champ électrique. La deuxième est celle que l'on obtiendrait pour une valeur de $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Le champ orientateur est alors perpendiculaire aux faisceaux incident et diffusé et l'augmentation d'intensité représente l'augmentation maximum observable pour un angle θ donné.

La troisième par contre, obtenue pour $\alpha = 0$, correspond à la diminution maximum observable pour un angle θ donné.

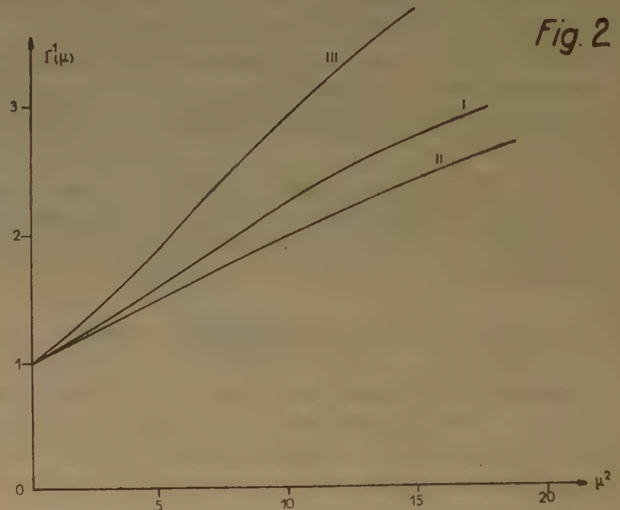


Diagramme de l'intensité de la lumière diffusée :
I. par des bâtonnets non orientés ;
II. par des bâtonnets orientés dans un champ électrique perpendiculaire au vecteur $\vec{s}$;
III. par des bâtonnets orientés dans un champ électrique parallèle au vecteur $\vec{s}$.

Ce dernier cas est quelque peu théorique car α étant l'angle entre la direction du champ électrique et le vecteur $\vec{s}$, bissecteur entre les directions du rayon incident et du rayon diffusé, il faudrait, du point de vue expérimental, faire varier simultanément l'orientation du champ électrique et du faisceau diffusé.

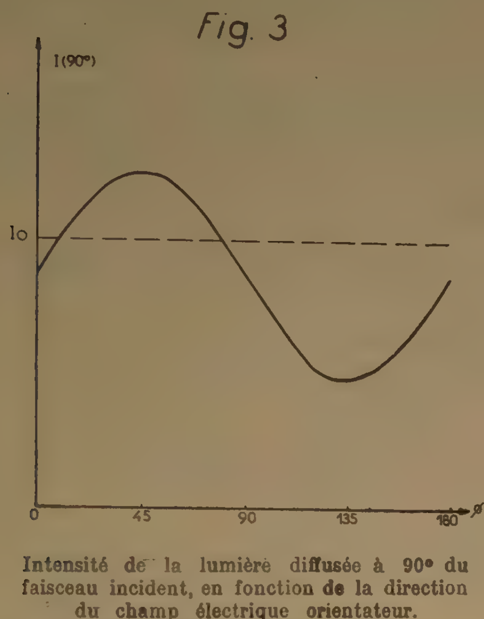
On sait que la tangente initiale à la courbe représentative de $I^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2}$ permet, en l'absence de champ orientateur, de déterminer les dimensions du bâtonnet puisque sa pente est proportionnelle au carré de la longueur du bâtonnet. En présence du champ électrique, cette pente est multipliée par le facteur :

$$\left[1 + \frac{a_2}{5}\,(1 - 3\cos^2\alpha)\right]$$

la comparaison des deux pentes permet donc la détermination de a_2.

On peut aussi en se plaçant à un angle déterminé, étudier la variation de l'intensité diffusée en fonction de la direction du champ orientateur.

La figure 3 où l'on a porté I (90°), en fonction de l'angle Φ compris entre la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffusé, donne l'allure du phénomène. Elle montre que pour obtenir



Intensité de la lumière diffusée à 90° du faisceau incident, en fonction de la direction du champ électrique orientateur.

l'effet maximum, il faut choisir α égal à 0°. Connaissant la longueur du bâtonnet par des mesures d'intensité de lumière diffusée en l'absence de champ, la valeur de ΔI permet elle aussi de déterminer a_2.

Ce coefficient a été calculé par BENOIT (4) et nous n'insisterons pas sur l'intérêt de sa connaissance pour déterminer soit l'anisotropie électrique de la particule, soit son moment permanent. Nous remarquerons seulement que l'équation (7) est aussi valable en régime non permanent.

En particulier pendant le régime transitoire qui suit une disparition brusque du champ, a_2 est de la forme :

$$a_2 = \frac{1}{3} e^{-6Dt}$$

donc :

$$\Delta I = \frac{1}{4}(1 - 3\cos^2\alpha)\, F(\mu)\, e^{-6Dt} \qquad (9)$$

On peut donc, en principe, déterminer D à partir de ΔI.

Si on applique un champ sinusoïdal de pulsation ω, on montre de même que ΔI prend la forme :

$$\Delta I = \Delta I_0 \left[\frac{1}{1 + \frac{9}{4}\omega^2\tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta^2)}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}\sqrt{1+\frac{9}{4}\omega^2\tau^2}} \right]$$

où $\tau = \frac{1}{3D}$ et où δ_2 est défini par la relation :

$$\mathrm{tg}\ \delta_2 = \frac{5\omega\tau}{2 - 3\omega^2\tau^2}$$

si l'orientation est provoquée par un moment permanent, alors qu'elle est de la forme :

$$\Delta I = \Delta I_0 \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}} \right] \qquad (11)$$

δ_1 **étant défini par la relation** $\mathrm{tg}\ \delta_1 = \omega\tau$ **si l'orientation est due à un moment induit.**

Dans les expressions (10) et (11), ΔI_0 est la variation qui serait produite par un champ électrique continu d'intensité égale à l'intensité efficace du champ électrique appliqué.

L'étude de la diffusion de la lumière par un milieu de particules orientées conduit donc, en principe, aux mêmes conclusions que l'étude de l'effet KERR. Toutefois, les phénomènes optiques diffèrent totalement d'un cas à l'autre et nous reviendrons un peu plus loin sur cette partie de la discussion commune à l'effet KERR et à la biréfringence d'écoulement.

B) *Cas de l'orientation dans un champ hydrodynamique.*

Le cas de l'orientation des bâtonnets par un champ hydrodynamique est plus compliqué que celui du champ électrique puisque la fonction de répartition ρ(σ) dépend cette fois de deux variables. Pour l'étudier, nous choisirons le système d'axes de coordonnées de façon que Ox et Oz soient dans le plan de l'écoulement, la direction de Oz coïncidant avec la direction de l'écoulement.

$\vec{\gamma}$, vecteur unitaire porté par l'axe du bâtonnet, fait avec Ox l'angle ψ ; la projection de $\vec{\gamma}$ sur le plan yOz fait avec Oz l'angle χ.

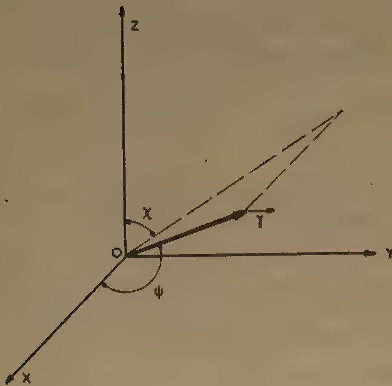
PETERLIN et STUART (5) ont calculé un développement de ρ(σ) donnant pour les premiers termes :

$$\rho(\chi, \psi) = 1 + x \sin^2\chi \sin^2\psi + x^2 \left[\frac{2}{3}\cos^2\chi \sin^2\psi + \frac{1}{4}\sin^4\psi - \frac{2}{15} - \frac{1}{4}\cos^4\chi\sin^4\chi \right] + x^3[\ldots] + \ldots$$

avec $x = \frac{q}{4D}$, q étant le gradient de vitesse et D la constante de diffusion de rotation des bâtonnets.

Soit sous une forme condensée :

$$\rho = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} x^n b_n$$



en prenant comme variables indépendantes les angles φ et ω déjà définis, l'expression de I devient :

$$I(\theta) = I_0 + \sum_{1}^{\infty} x^n I_n \quad \text{ou} \quad \Delta I = \sum_{n=1}^{\infty} x^n I_n$$

avec :

$$I_n = \frac{K}{4\pi} \int_{(\Sigma)} \frac{b_n \sin^2(\mu \cos \varphi)}{\mu^2 \cos^2 \varphi} \, d\sigma$$

On s'aperçoit immédiatement que I_1 est nul et nous allons maintenant calculer I_2.

Soit α l'angle que fait la direction de $\vec{s}$ avec Ox, β l'angle que fait $\vec{s}$ avec Oz, I_2 peut se mettre sous la forme :

$$I_2 = \frac{2}{3}(1 - \cos^2 \beta) I_0 - \frac{1 - 3\cos^2 \beta}{3} J_1 - \frac{1 + \cos^2 \alpha}{3} I_0 - \frac{1 - 3\cos^2 \alpha}{6} J_1 + \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \cos^2 \alpha - \frac{3}{4}\cos^2 \beta - \frac{3}{4}\cos^2 \alpha \cos^2 \beta\right) I_0 + \frac{1}{4}(-1 - 3\cos^2 \alpha + 3\cos^2 \beta + 15\cos^2 \beta \cos^2 \alpha) J_1 + \frac{1}{8}(-1 + 5\cos^2 \alpha + 5\cos^2 \beta - 35\cos^2 \alpha \cos^2 \beta) J_1 + \frac{1}{4}(-3 + 6\cos^2 \beta - 3\cos^4 \beta) I_0 + \frac{1}{4}(3 - 18\cos^2 \beta + 15\cos^4 \beta) J_1 + \frac{1}{4}\left(-\frac{3}{2} + 15\cos^2 \beta - \frac{35}{2}\cos^4 \beta\right) J_2$$

avec :

$$J_1 = K \int_0^{\pi} \frac{\sin^2(\mu \cos \varphi)}{\mu^2} \sin \varphi \, d\varphi$$

$$J_2 = K \int_0^{\pi} \frac{\sin^2(\mu \cos \varphi)}{\mu^2} \cos \varphi \sin \varphi \, d\varphi$$

Nous mettrons le résultat sous la forme suivante, valable uniquement aux faibles gradients :

$$I = x^2 G(\alpha, \beta, \mu) \qquad (12)$$

avec :

$$G(\alpha, \beta, \mu) = a I_0 + b\left(\frac{\sin 2\mu}{8\mu^5} - \frac{\cos 2\mu}{4\mu^4}\right) + c\frac{\sin 2\mu}{4\mu^3} - \frac{d}{2\mu^2}$$

en posant :

$$a = \frac{1}{5} - \frac{1}{12}\cos^2 \alpha - \frac{1}{12}\cos^2 \beta - \frac{3}{4}(\cos^2 \alpha + \cos^4 \beta)\cos^2 \beta$$

$$b = -1 + \frac{5}{4}\cos^2 \alpha + \frac{35}{4}\cos^2 \beta - \frac{35}{4}(\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta)\cos^2 \beta$$

$$c = 1 - \frac{3}{4}\cos^2 \alpha - \frac{13}{4}\cos^2 \beta + \frac{5}{4}(\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta)\cos^2 \beta$$

$$d = \frac{1}{3} + \frac{1}{12}\cos^2 \alpha + \frac{31}{12}\cos^2 \beta - \frac{55}{12}(\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta)\cos^2 \beta$$

Lorsque μ est petit, cette expression se simplifie en prenant la forme :

$$G(\mu, \alpha, \beta) = \frac{8}{945}(3 - 2\cos^2 \alpha - 7\cos^2 \beta)\mu^2$$

Discussion.

La discussion générale dans le cas du champ hydrodynamique n'est pas aussi aisée que dans le cas du champ électrique : non seulement ΔI dépend d'un paramètre supplémentaire β, mais encore $G(\alpha, \beta, \mu)$ ne se décompose pas en facteurs, fonction d'une seule variable.

Nous n'examinerons donc que quelques cas particulièrement intéressants.

Tout d'abord, nous considérons le cas où $\alpha = \frac{\pi}{2}$; c'est celui où le faisceau incident et le faisceau diffusé se trouvent dans le plan de l'écoulement.

Dans ces conditions, les équations précédentes se simplifient et l'on peut écrire :

$$G = K_1 + \cos \theta \, K_2 + \cos 2\theta \, K_3$$

avec :

$$32\,K_1 = -\frac{19}{15} + 3\left(\frac{\sin 2\mu}{8\,\mu^4} - \frac{\cos 2\mu}{4\,\mu^4}\right) - 5\,\frac{\sin 2\mu}{4\,\mu^3} + \frac{3}{\mu^2}$$

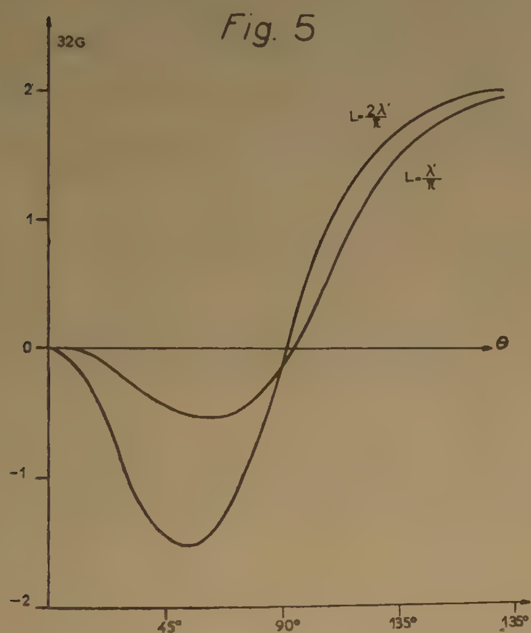
$$K_2 = -\frac{I_0}{3} - \frac{\sin 2\mu}{4\,\mu^3} + \frac{1}{2\,\mu^2}$$

$$32\,K_3 = -3\,I_0 - 35\left(\frac{\sin 2\mu}{8\,\mu^4} - \frac{\cos 2\mu}{4\,\mu^4}\right) + 5\,\frac{\sin 2\mu}{4\,\mu^3} + \frac{55}{6\,\mu^2}$$

En particulier si μ est petit :

$$G = -\frac{4}{945}\,\mu^2\,(1 + 7\cos\theta)$$

Sur la figure 5, nous avons tracé les valeurs de G, c'est-à-dire des valeurs proportionnelles à la variation de l'intensité diffusée en fonction de θ



Variation de la fonction $G\left(\frac{\pi}{2}, \beta, \mu\right)$ pour des bâtonnets de longueur $L = \frac{\lambda'}{\pi}$ et $L = \frac{2\lambda'}{\pi}$ en fonction de l'angle d'observation.

pour les deux cas particuliers où $L = \frac{\lambda'}{\pi}$ et $L = \frac{2\lambda'}{\pi}$

Et pour la figure 6, nous avons tracé $I^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2}$ pour $L = \frac{2\lambda'}{\pi}$. On voit que, contrairement à ce qui se passait dans le cas du champ électrique, la variation de l'intensité diffusée change de signe et peut être soit positive, soit négative. La valeur de θ pour laquelle cette variation est nulle dépend de la longueur du bâtonnet. La détermination de cet angle serait donc une méthode simple pour évaluer la longueur des bâtonnets en solution.

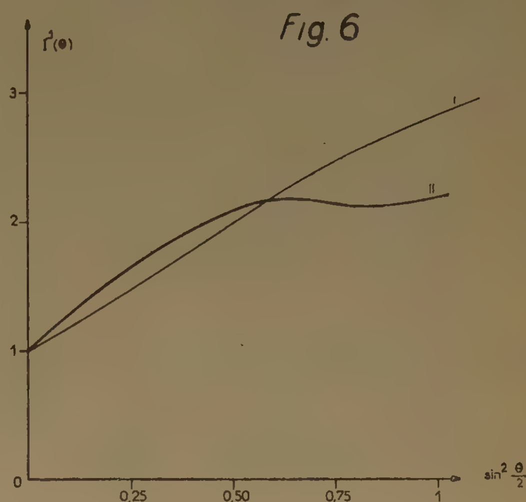


Diagramme de l'intensité de la lumière diffusée :
I. par des bâtonnets non orientés ;
II. par des bâtonnets de longueur $L = \frac{2\lambda'}{\pi}$ orientés dans un champ hydrodynamique.

Enfin, on peut remarquer que la pente de la tangente initiale à la courbe $I^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2}$ qui, en l'absence de champ, est proportionnelle à L^2, est, en présence du champ, multipliée par le facteur $(1 + \frac{32}{105}\,x^2)$, ce qui permet de déterminer x, d'où D.

Conclusions.

Dans ce qui précède, nous avons pu calculer, moyennant certaines hypothèses et dans quelques cas simples, l'influence de l'orientation des particules sur l'intensité de la lumière diffusée par leur solution. Les variations de l'intensité de la lumière diffusée permettent de mesurer la longueur des particules et le couple d'orientation électrique ou hydrodynamique de façon simple.

Cependant, les complications de montage dues à l'observation simultanée des deux effets ne se justifieraient pas si elles ne nous apportaient pas les avantages suivants :

Alors que pour observer l'orientation par un champ électrique ou hydrodynamique on est obligé de faire appel à la biréfringence des solutions, ici, nous avons supposé les bâtonnets isotropes, tenant l'anisotropie pour une correction négligeable. Le paramètre qui remplace l'anisotropie est, comme dans la diffusion de la lumière par des particules non orientées, le rapport L/λ de la longueur du bâtonnet à la longueur d'onde de la lumière incidente. Si ce rapport est supérieur à 0,1, la méthode fournit des résultats alors que dans le cas de particules peu anisotropes, il est impossible d'observer une biréfringence. De plus, on n'est jamais gêné par des phénomènes tels que la biréfringence propre du solvant puisque le solvant, constitué par de petites molécules, ne présente pas d'effet.

Dans le cas plus complexe d'un milieu polydisperse, on voit tout de suite, sans faire aucun calcul, que les valeurs moyennes obtenues par les diverses méthodes diffèrent les unes des autres. La connaissance de différentes moyennes permettant de se faire une idée de la courbe de répartition des dimensions, cette méthode pourrait être avantageuse pour l'étude de la polydispersité.

Enfin, il n'est pas impossible que dans le cas de molécules en chaîne, on puisse trouver, grâce à ce procédé, un critère sûr permettant de distinguer entre une orientation et une déformation des particules.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. le Professeur Ch. SADRON, sous la direction de qui ce travail a été effectué. Je remercie également M. H. BENOIT pour les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. WIPPLER. — *J. Phys. Rad.* (1953), **14**, n° 12, 65 S.
(2) J. C. MAXWELL. — *Treatise on electricity and magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1913).
(3) P. HORN, H. BENOIT et G. OSTER. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, n° 11-12, 530.
(4) H. BENOIT. — *Thèse Strasbourg, Ann. de Phys.* (1951), **6**, 12, 5611.
H. BENOIT. — *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, n° 10, 517
(5) A. PETERLIN. — *Z. Physik* (1938), **111**, 232.

ÉTUDE DU MODÈLE MÉTALLIQUE A TROIS DIMENSIONS

par S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS (*)
Institut de Physique, Université de Strasbourg

Manuscrit reçu le 18-2-54

SOMMAIRE

Le problème du modèle métallique à trois dimensions est étudié en coordonnées cylindriques. En supposant que tous les électrons de liaison dans la chaîne sont métalliques (μ), on retrouve que les électrons qui occupent les niveaux d'énergie les plus bas ont le caractère d'électrons σ et que les électrons d'insaturation ont le caractère des électrons π. La répartition en nombre correcte des électrons métalliques μ parmi les orbitales σ et π conduit à une condition aux limites qui fixe la valeur du rayon de la boîte de potentiel cylindrique qui contient les électrons μ. On trouve une forme générale pour les moments de transition et on montre que les transitions $\sigma \rightarrow \pi$ sont interdites.

1. Introduction.

Lors de l'étude du calcul des moments de transition dans l'approximation du modèle métallique, l'un de nous (1) s'était déjà servi d'un modèle à trois dimensions, mais a montré que le modèle à une dimension était généralement suffisant. Nous nous proposons d'étudier le modèle à trois dimensions plus en détail.

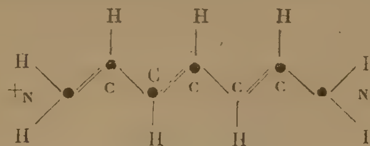
Comme l'un de nous (1) l'a déjà signalé, l'étude d'un modèle métallique à trois dimensions se heurte à une difficulté. En effet, dans toutes les théories, les orbitales des électrons d'insaturation ont le caractère des électrons π. Or, si on développe un modèle métallique à trois dimensions, on trouve que les électrons qui occupent les niveaux d'énergie les plus bas ont des orbitales à caractère σ. C'est pourquoi nous avons introduit pour tous les électrons métalliques la notation d'électrons μ que nous allons reprendre ici.

On peut lever la difficulté signalée ci-dessus de deux façons. En premier lieu, on peut poser *a priori* que les électrons d'insaturation occupent les orbitales métalliques à caractère π (**). Mais, dans ce cas, on néglige simplement tous les états métalliques inférieurs à caractère σ, ce qui n'est pas satisfaisant. Dans la deuxième alternative, on peut appliquer le modèle métallique non seulement aux électrons d'insaturation, mais également aux électrons qui, dans les autres théories, sont sur des orbitales σ. Il y aura alors des électrons métalliques à caractère σ et π : $\mu\sigma$ et $\mu\pi$. Nous allons montrer que l'on peut trouver des conditions aux limites permettant de répartir un nombre correct d'électrons μ dans chacune des deux catégories, sans se heurter à des contradictions graves.

Cette deuxième alternative qui a l'avantage d'être plus conséquente présente l'inconvénient d'attribuer un caractère μ à des électrons σ qui, dans toutes les autres théories sont considérés comme à peu près localisés. Nous nous proposons de développer la théorie dans la deuxième alternative, en nous rappelant les inconvénients qu'elle présente.

2. Position du problème.

Nous allons considérer une chaîne polyméthine correspondant à la figure ci-dessous :



Les coordonnées seront cylindriques, ξ étant la variable de position le long de la chaîne brisée,



Fig. 1.

θ et r les deux autres variables cylindriques définissant la position d'un point extérieur à la chaîne. Par ailleurs, en première approximation, nous

(*) Assistant à l'Université d'Alexandrie, actuellement stagiaire de recherches au C.N.R.S.

(**) Cette variante a été adoptée par Ruedenberg et Scherr dans un mémoire qui vient de paraître : *J. of Chem. Phys.* (1953), 21, 1565.

admettrons que le fait que ξ est pris suivant une ligne brisée n'introduit que des perturbations négligeables. Ces conditions sont d'ailleurs assez bien réalisées, en tout cas pour une configuration all-trans.

Nous allons supposer alors que le potentiel dans lequel se trouvent les électrons μ est infini dans tout l'espace, sauf à l'intérieur d'un cylindre entourant la chaîne, de longueur L et de rayon r_0 où il est nul. Ce cylindre est naturellement considéré dans l'espace cylindrique curviligne ξ, r, θ.

3. Résolution de l'équation du problème.

L'équation de SCHRÖDINGER s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V]\,\psi=0$$

La solution de cette équation est connue (*). Si on cherche des solutions de la forme :

$$\psi = u(r, \theta)\, Z(\xi),$$

on trouve que les fonctions d'onde sont de la forme :

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}}\,\sin\frac{n\pi}{L}\,\xi\,\left[A\,.\,B_l\,(kr)\,\cos\,l\theta\right]$$

où $n = 1, 2, 3$, etc., A est une constante (**) et B_l la fonction de BESSEL d'ordre l où $l = 0, 1$, etc. Nous verrons que cette solution se réduit, dans les applications courantes, à la solution du modèle linéaire, comme l'a montré l'un de nous [1]. n est le nombre quantique métallique longitudinal et l le nombre quantique azimutal, k doit être déterminé par les conditions aux limites.

On voit tout de suite que la solution $l = 0$ correspond à des orbitales σ et que la solution $l = 1$ conduit à des orbitales π.

L'énergie des électrons est donnée par ailleurs par la relation :

$$E = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n^2}{L^2}+\frac{k^2}{\pi^2}\right]$$

avec $n = 1, 2, 3, \ldots$

$$k = k_0, k_1, k_2, \ldots$$

4. Les conditions aux limites.

Les conditions aux limites conduisent à admettre que les orbitales σ et π sont nulles pour $r = r_0$, limite du potentiel infini. Les fonctions de BESSEL admettant une infinité de zéros, nous n'allons considérer que le premier. On sait que pour la fonction d'ordre zéro :

$$B_0(kr_0) = 0 \quad \text{pour } kr_0 = 2{,}4048$$

et que pour la fonction d'ordre 1 :

$$B_1(k'r_0) = 0 \quad \text{pour } k'r_0 = 3{,}8317$$

Comme les deux fonctions doivent être nulles pour la même valeur de r_0, limite de la boîte de potentiel à parois imperméables, on aura :

orbitales $\mu\sigma$ $\quad k = k_0 = \dfrac{2{,}4048}{r_0}$; $l = 0$, $n = 1, 2, 3, \ldots$

orbitales $\mu\pi$ $\quad k' = k_1 = \dfrac{3{,}8317}{r_0}$; $l = 1$, $n = 1, 2, 3, \ldots$

La valeur de r_0 devra être fixée de façon à obtenir une classification plausible des électrons μ en électrons $\mu\sigma$ et $\mu\pi$.

Cette classification est basée sur le raisonnement suivant : on peut voir facilement que les niveaux d'énergie des orbitales $\mu\sigma$ et $\mu\pi$ s'enchevêtrent comme le montre la figure.

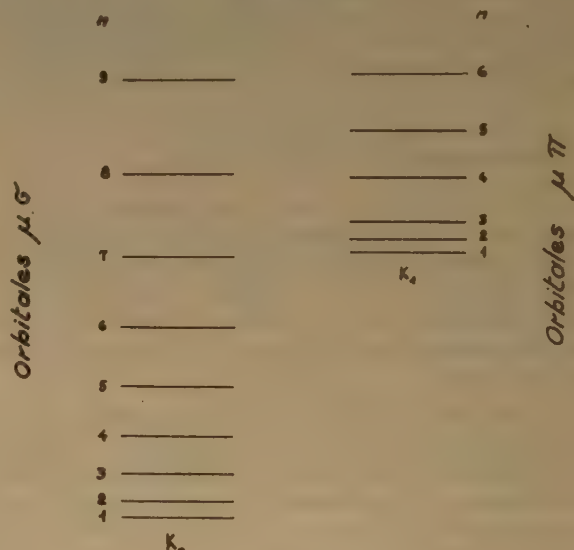


Fig. 2

Ces niveaux doivent être remplis par les électrons $\mu\sigma$ et $\mu\pi$, de façon à ce que tous les niveaux soient occupés, sans exception, jusqu'à une limite supérieure qui est le niveau occupé le plus élevé. La totalité des électrons μ devra y participer. Or, si M est le nombre d'atomes participant à la chaîne, il y a M + 1 électrons d'insaturation et 2(M — 1) électrons σ (*). Donc, en tout, il y a 3 M — 1 électrons μ.

(*) Voir GRAY, ANDREW et MATHEWS G. B., *A treatise on Bessel functions.*

(**) Pour $l = 0$, la constante $A = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\ \dfrac{2{,}724}{r_0}$.

Pour $l = 1$, la constante $A = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\ \dfrac{3{,}514}{r_0}$

(*) Nous ne considérons que des polyméthines à nombre impair d'atomes et croyons que l'on doit faire une distinction très nette entre ces corps et les polyènes à nombre pair d'atomes, dans lesquels les doubles liaisons sont fortement localisées. Voir KUHN : *Zs. f. Elektrochem. u. angew. Phys. Chem.* (1949), **53**, 165.

Nous avons montré dans des publications précédentes [2] que deux électrons d'insaturation étaient certainement fortement localisés autour des atomes d'azote. Il est important de savoir si ces deux électrons localisés possèdent des orbitales σ ou π ; nous allons considérer les deux possibilités. Considérons, en particulier, la distribution suivante : $M - 1$ électrons $\mu\pi$ et $2M$ électrons $\mu\sigma$. Parmi les électrons $\mu\sigma$, $2(M - 1)$ sont ceux des liaisons simples et les deux électrons restants sont d'insaturation mais localisés au voisinage des azotes.

En plus de cette supposition, nous allons admettre que les niveaux occupés $\mu\sigma$ sont tous inférieurs aux niveaux occupés $\mu\pi$. Dans un cas limite, nous allons supposer que le dernier niveau occupé $\mu\sigma$ (le M^{ième}) a la même énergie que le niveau $\mu\pi$ le plus bas. Ceci nous donne une condition limite pour la valeur de r_0. Cette condition s'écrit :

$$\frac{1}{L^2} + \frac{k_1^2}{\pi^2} = \frac{M^2}{L^2} + \frac{k_0^2}{\pi^2}$$

soit :

$$\frac{M^2 - 1}{L^2} = \frac{1}{\pi^2 r_0^2} \left[(3{,}83)^2 - (2{,}405)^2\right]$$

qui donne :

$$r_0 \leqslant \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{8.87}{M^2 - 1}}$$

Cette valeur de r_0 est une limite supérieure. On obtient, par ailleurs, une limite inférieure pour r_0 en remarquant que le niveau occupé $\mu\pi$ le plus élevé doit être inférieur au premier niveau $\mu\sigma$ vide (*). Si nous supposons que ces deux niveaux sont égaux, nous obtenons la seconde relation-limite :

$$\frac{\left(\frac{M - 1}{2}\right)^2}{L^2} + \frac{k_1^2}{\pi^2} = \frac{(M + 1)^2}{L^2} + \frac{k_0^2}{\pi^2}$$

d'où la condition :

$$r_0 > \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{11.85}{M^2 + 3.33\,M + 1}}$$

Ces deux conditions sont entièrement déterminées par la structure de la molécule et par la position des bandes dont dépend le choix de L.

(*) Ce niveau $\mu\sigma$ doit être très supérieur au dernier niveau occupé $\mu\pi$, car dans le cas contraire des électrons $\mu\pi$ pourraient être activés par l'agitation thermique et passer sur le niveau $\mu\sigma$ vide, ce qui ne semble correspondre à aucun fait observé à notre connaissance. En effet, quand la température augmente, on devrait observer, dans ce cas, une diminution de la bande d'absorption de longueur d'onde la plus grande et l'apparition d'une bande de courte longueur d'onde. Ces faits sont contraires aux propriétés des corps thermochromes.

5. Comparaison avec l'expérience.

Nous avons appliqué ces conditions aux limites aux trois homologues du colorant de SIMPSON que nous avons déjà étudiés par ailleurs [3]. On obtient pour ces colorants :



$$Me_2\overset{\oplus}{N} = CH - [CH = CH]_J - CH = CH - NMe_2$$

les valeurs de r suivantes (*) :

homologue J = 0 $1{,}15\ \text{Å} < r_0 \leqslant 1{,}33\ \text{Å}$
homologue J = 1 $1{,}19\ \text{Å} < r_0 \leqslant 1{,}27\ \text{Å}$
homologue J = 2 $1{,}22\ \text{Å} < r_0 \leqslant 1{,}25\ \text{Å}$

On voit que les limites supérieures et inférieures conduisent à une valeur pratiquement constante de $r_0 \cong 1{,}23$ Å (**).

On doit remarquer que cette valeur est assez élevée et environ deux fois plus grande que celle que l'on devrait trouver (***). Mais étant donné le caractère approximatif de notre théorie et les hypothèses admises au départ sur le caractère μ des électrons σ, il n'y a pas lieu de s'en étonner. Bien au contraire, on peut relever que cette théorie peut être développée d'une façon consistante et donne pour r_0 des valeurs qui sont de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques (****).

Nous avons tracé, à titre d'illustration sur la figure, les niveaux d'énergie des électrons $\mu\pi$ et $\mu\sigma$ pour $r_0 = 1{,}22$ Å pour le colorant de SIMPSON J = 1.

6. Calcul des moments de transition.

Le calcul des moments de transition a déjà été étudié précédemment par l'un de nous [1]. Nous avons à étudier des transitions $\sigma \rightarrow \sigma$, $\pi \rightarrow \pi$ et $\sigma - \pi$. Si x est la direction de plus grande longueur

(*) Nous avons également effectué les calculs en admettant que les deux électrons μ localisés avaient un caractère π. Dans ce cas, les valeurs de r_0 seraient encore plus élevées. Par ailleurs, il y a lieu de noter que les orbitales de ces deux électrons sont obtenues dans une autre approximation et par conséquent à partir d'une autre équation de SCHRÖDINGER que toutes les autres orbitales. En particulier, elles ne sont pas orthogonales avec les orbitales de tous les autres électrons.

(**) Il est facile de voir que l'ondulation du cylindre contenant toutes les orbitales des électrons μ est petite par rapport à son diamètre. Il est donc plausible d'admettre que les perturbations qui en résultent sont négligeables.

(***) Il est possible de considérer une autre théorie avec le même principe en admettant que la valeur de r pour les orbitales σ est différente de celle des orbitales π.

(****) Il y a lieu de noter que la théorie développée ci-dessus, bien qu'entièrement conséquente, n'est pas self-consistante en ce sens que la position relative des M atomes constituant la chaîne doit être posée *a priori* et n'est pas obtenue comme conséquence de la théorie.

d'une chaîne (all-trans par exemple), on aura à calculer les intégrales de la forme :

$$M_x = \int_0^{r_0}\int_0^{2\pi}\int_0^{L} \psi(\xi)\,\varphi(r)\,\chi(\theta)\,x\,d\xi\,r\,dr\,d\theta$$

où x est une fonction de ξ, r, θ. Mais comme l'a montré l'un de nous (1), il est plausible de prendre pour x une valeur moyenne $\bar{x} = x(\xi, 0, 0)$ correspondant à $r = 0$. Avec cette simplification plausible, il est facile de calculer les intégrales en question. On a, en effet :

Transition $\sigma \to \sigma$ du niveau n au niveau m :

$$M_x = \frac{1}{L\pi}\frac{(2.724)^2}{r_0^2}\int_0^{r_0}\left[B_0(k_0 r)\right]^2 r\,dr \int_0^{2\pi} d\theta \ldots$$

$$\ldots \int_0^{L} \sin\left(\frac{n\pi}{L}\xi\right)\bar{x}(\xi)\sin\left(\frac{m\pi}{L}\xi\right) d\xi$$

qui se réduit à l'intégrale étudiée par l'un de nous (1) :

$$M_x = \frac{2}{L}\sum_i \int_i \sin\left(\frac{n\pi}{L}\xi\right)\bar{x}_i(\xi)\sin\left(\frac{m\pi}{L}\xi\right) d\xi$$

et des valeurs semblables pour y et z.

Transition $\pi \to \pi$ du niveau n au niveau m :

$$M_x = \frac{2}{L\pi}\frac{(3.514)^2}{r_0^2}\int_0^{r_0}\left[B_1(k_1 r)\right]^2 r\,dr \ldots$$

$$\ldots \int_0^{2\pi}\cos^2\theta\,d\theta \int_0^{L} \sin\left(\frac{n\pi}{L}\xi\right)\bar{x}(\xi)\sin\left(\frac{m\pi}{L}\xi\right) d\xi$$

et des valeurs semblables pour y et z. Cette intégrale se réduit encore à l'intégrale ci-dessus.

Transition $\sigma \to \pi$ du niveau k_0, n au niveau k_1, m :

$$M_x = \frac{\sqrt{2}}{L\pi}\frac{(2.724)(3.514)}{r_0^2}\int_0^{r_0} B_0(k_0 r)\,B_1(k_1 r)\,r\,dr \ldots$$

$$\ldots \int_0^{2\pi}\cos\theta\,d\theta \int_0^{L}\sin\left(\frac{n\pi}{L}\xi\right)\bar{x}(\xi)\sin\left(\frac{m\pi}{L}\xi\right) d\xi$$

Cette intégrale est nulle à cause du terme en θ.

On voit donc que finalement, comme l'a déjà montré l'un de nous (1) dans l'approximation qu'il a suggérée, les calculs dans un modèle à trois dimensions des moments de transition $\pi \to \pi$ et $\sigma \to \sigma$ se réduisent aux calculs relatifs au modèle à une dimension.

Les transitions $\sigma \to \pi$ sont interdites par notre théorie comme par toutes les autres.

Ces calculs ont été effectués en 1952. Nous avons pris connaissance récemment de calculs analogues de RUEDENBERG et SCHERR (4) qui sont effectués d'une façon analogue à ceux de l'un de nous (1). Nous remercions le Professeur R. PLATT pour d'intéressantes discussions, ainsi que pour l'aimable communication des manuscrits des mémoires de RUEDENBERG et SCHERR.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. NIKITINE. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 614.
(2) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 798.
(3) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 44. Voir pour une étude plus détaillée : EL KOMOSS, *Thèse de Magister*, Université d'Alexandrie, 1952. Voir également EL KOMOSS à paraître prochainement.
(4) RUEDENBERG et SCHERR. — *J. Chemical Physics* (1953), 21, 1565.

ÉTATS MÉTASTABLES DANS LES SYSTÈMES BIOLOGIQUES IRRADIÉS

par GABRIEL STEIN
Département de Chimie Physique, Université Hébraïque, Jérusalem, Israël
(Conférence donnée devant la Société de Chimie Physique, le 28 octobre 1953)

Manuscrit reçu le 11-2-54

Un certain nombre de récentes recherches expérimentales ont pleinement établi l'influence du phénomène de restauration photochimique sur différents systèmes biologiques. KELNER ([1, 2]) a montré que certains effets biologiques produits sur Streptomyces griseus ou sur E. coli par une irradiation ultraviolette peuvent être considérablement *diminués* par une irradiation ultérieure avec de la lumière (ultraviolette ou visible) de plus grande longueur d'onde. DULBECCO ([3]) a rapporté des effets analogues pour le bactériophage. CARLSON et MC MASTER ([4]) ont montré que, lorsque la longueur d'onde de la radiation ultraviolette (active à effet biologique) décroît, la restauration photochimique par une lumière de plus grande longueur d'onde, diminue. KIMBALL et GAITHER ([5]) ont montré, dans le cas de Paramecium aurelia, quand la longueur d'onde agissante est beaucoup plus courte, c'est-à-dire si l'on emploie les rayons X, il n'y a plus aucune restauration par une lumière de plus grande longueur d'onde. Il est vrai que LATARJET ([6]) avait rapporté la restauration du B. megatherium par la lumière visible après irradiation par les rayons X. Cependant il n'a pas confirmé ces premiers résultats ([7]).

On peut observer des phénomènes semblables dans l'action de la chaleur après un traitement par une radiation U.V. ANDERSON ([8]) a trouvé que certaines souches de B. coli peuvent être réactivées plusieurs centaines de fois si elles sont incubées peu après l'irradiation U.V. à une température légèrement élevée. Cependant, après irradiation par les rayons X, l'effet fut négligeable en comparaison (environ cinq fois).

HAYDEN et SMITH ([9]) ont également rapporté avoir trouvé une restauration semblable de semences par la chaleur après traitement par les rayons X, cependant SUSKIND ([10]) n'a pas confirmé ces observations.

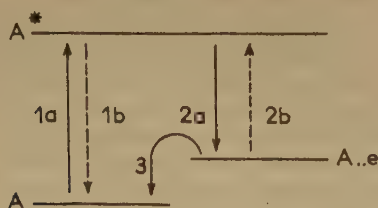
Il semble donc bien fondé que certains effets biologiques de radiations U.V. ou visibles peuvent être contrecarrés par irradiation ultérieure par de la lumière de plus grande longueur d'onde ou par une plus haute température, alors que, souvent, cela ne peut être obtenu, dans la même mesure, après emploi des rayons X.

Un autre groupe de phénomènes bien établis expérimentalement est représenté par l'action de radiations de grandes longueurs d'ondes (infra-rouges), appliquées *avant* traitement par des radiations de plus courte longueur d'onde. La radiation infra-rouge en elle-même ne produit sur ces systèmes aucun effet biologique observable. Néanmoins, appliquée avant irradiation par les rayons X, elle *augmente* beaucoup les effets biologiques de ceux-ci. De telles observations ont été faites par SWANSON et HOLLAENDER ([11]) et KAUFMANN, HOLLAENDER et GAY ([12]) dans le cas d'Aspergillus niger spores, Drosophila et Tradescentia. Si l'infra-rouge était appliqué avant traitement par l'ultra-violet, l'effet de ce dernier était à peine influencé. L'action d'un choc thermique entre l'irradiation par infra-rouge et par rayons X empêche l'action éventuelle de l'infra-rouge ([13]).

Par rapport au phénomène de restauration photochimique, les observations expérimentales sur les systèmes biologiques peuvent s'expliquer par des considérations analogues à celles qui ont déjà porté sur quelques systèmes physico-chimiques bien plus simples. C'est ainsi que, dans le cas de certaines substances phosphorescentes minérales et de cristaux ioniques, par suite de l'absorption de quanta d'énergie des électrons peuvent être captés dans un état métastable. Dans certains cas, la molécule ou l'atome initial forme avec l'électron capté, un système correspondant à la nouvelle position énergétique de cet électron, et qui peut être ramené à l'état fondamental par absorption de quanta de plus grande longueur d'onde. On peut obtenir un résultat analogue en utilisant l'énergie thermique. Cependant il est également possible, surtout en utilisant des quanta de plus grande énergie, de détacher suffisamment l'électron, en aérant une nouvelle bande d'absorption de longueur d'onde plus grande que celle du système initial, pour que l'irradiation dans

la nouvelle bande ne provoque pas un retour à l'état fondamental. On a étudié récemment des systèmes dans lesquels se produisent des phénomènes de cette nature, en utilisant des milieux organiques [15]. Grâce à ces systèmes organiques, qui, sous beaucoup de rapports, pourraient servir de modèles d'entités biologiques, on a montré que les processus de capture d'électrons se rattachant à ceux que nous venons de voir, peuvent être importants dans certaines actions biologiques de radiations ionisantes [16]. Le rôle de systèmes semi-conducteurs comme modèles possibles pour ces phénomènes a aussi été proposé récemment [17].

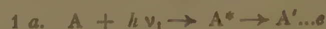
Il existe cependant d'autres systèmes dans lesquels se produisent des phénomènes tout à fait analogues, sans que l'électron soit porté dans un état extra-moléculaire. Ainsi l'isomérisation cis-trans de certaines molécules organiques sous l'influence de la lumière, peut être inversée par une lumière de plus grande longueur d'onde ou par l'énergie thermique. Dans ce processus, l'électron participe à un changement intramoléculaire de configuration. Les résultats obtenus dans le cas de composés organiques thermochromes et photochromes, qui ont été étudiés récemment de façon intensive, sont en rapport encore plus étroit avec le processus de restauration photochimique [18]. De telles molécules organiques (par exemple la dianthrone, les spiranes) peuvent subir, si elles sont irradiées à la lumière U.V. à basse température en solution, un changement qui se traduit par la formation d'une bande d'absorption dans le visible. Cette coloration disparaît par élévation de température. Par analogie avec les systèmes biologiques, on a suggéré que l'irradiation dans la nouvelle bande d'absorption devait ramener ces composés à l'état fondamental initial. C'est maintenant confirmé [19]. Les processus relatifs à ces systèmes sont schématisés sur la figure 1. Ceux-ci pourraient servir de modèles



——— processus résultant de l'absorption de $h\nu_1$.
– – – – processus résultant de l'absorption de $h\nu_2$.
3. Inversion thermique.

pour les processus observés dans la restauration photochimique. Sous l'influence de la plus courte longueur d'onde (U.V. ou visible) biologiquement active, un électron est porté dans un état métastable, extra, ou intra-moléculaire, qui est assez proche de l'état initial pour permettre à cet électron d'y revenir par une nouvelle excitation. En diminuant la longueur d'onde active, une proportion croissante des électrons aurait l'énergie suffisante pour être complètement dissociée du système initial, jusqu'à ce que, dans le cas des rayons X, les électrons provenant de l'ionisation soient assez éloignés pour rendre impossible tout retour à l'état initial.

On peut décrire ainsi les deux possibilités :


1 *a*. $A + h\nu_1 \rightarrow A^* \rightarrow A'...e$


1 *b*. $A'...e + h\nu_2 \rightarrow A$


2. $A + h\nu_X \rightarrow A^+ + e$

Sur la base de quelques expériences récentes, il semble maintenant possible de proposer une explication, fondée sur des systèmes analogues, quant à l'influence, dans certains cas, de la pré-irradiation par infra-rouge, sur les effets biologiques des rayons X. Jusqu'ici, le mode d'action de la radiation infra-rouge par elle-même n'a pas pu être déterminé.

Cependant, pour quelques autres systèmes biologiques, les phénomènes décrits sont connus depuis longtemps. Ils se sont révélés tout à fait analogues à ceux observés dans le cas de la *réactivation* photochimique et peuvent être interprétés de la même façon [20, 21]. L'on sait ainsi que pour de nombreuses variétés de semences, et à l'intérieur de certaines limites caractéristiques de température, le pourcentage de germination est plus élevé après irradiation par de la lumière visible que dans le noir. Cet effet des radiations visibles peut être contrecarré et le pourcentage de germination diminué, en irradiant les semences avec des radiations de plus grande longueur d'onde, dans l'infra-rouge. Ce groupe d'observations peut trouver une explication sur la même base que le processus de photo-restauration. L'on observe cependant, dans ce système particulier, certains phénomènes qui tendent à prouver que les deux processus (photo-restauration et pré-irradiation infrarouge) sont liés, contrairement aux résultats des études sur les autres systèmes. L'on a employé pour ces expériences des graines de laitue, variété Grand Rapide dans le domaine de température de 20 à 30° C [21]. Si les graines non traitées à la lumière visible ont été pré-irradiées à la lumière infra-rouge, le pourcentage de germination s'est trouvé réduit au-dessous de celui obtenu dans le noir. Si de telles graines pré-irradiées à l'infra-rouge ont été irradiées ensuite à la lumière visible, l'augmentation du pourcentage de germination due à la lumière visible était plus élevée qu'avec des graines non pré-irradiées à l'infra-rouge (tableau I).

Tableau I

Graines de laitue, variété Grand Rapide. Pourcentage de germination à 26°C

D : imbibition et germination dans le noir.

R : irradiation à la lumière rouge.

IR : irradiation à la lumière infra-rouge.

IRR : irradiation d'abord à l'infra-rouge, ensuite à la lumière rouge.

RIR : irradiation d'abord à la lumière rouge, ensuite à l'infra-rouge (d'après la réf. 21).

	D	R	IR	IRR	RIR
%	28 ± 5,2	76 ± 5,0	12 ± 3,7	72 ± 6,7	15 ± 5,8

L'on peut expliquer ainsi ces observations : il existe dans ce cas, outre le mécanisme de germination supposé, en l'absence complète de lumière, un autre processus provoquant aussi la germination. Il a pour intermédiaire un état métastable qui peut être produit par une irradiation en lumière visible, et qui peut être ramené à l'état fondamental initial par irradiation en infra-rouge. L'effet de la pré-irradiation par I.R. semble provenir de ce que, même pour les graines germant dans l'obscurité, donc qui ne sont pas exposées délibérément à la lumière, l'état métastable typique du second mécanisme de germination existe déjà dans une faible proportion. L'irradiation par I.R. ramène aussi cette fraction à l'état fondamental, diminuant ainsi le pourcentage de germination. Ainsi, dans ce système, non seulement les phénomènes observés sont analogues à la photo-restauration et à l'effet d'un traitement antérieur par l'I.R., mais on peut encore comprendre le processus biologique impliqué dans l'action de l'I.R. On a récemment obtenu [22] une autre preuve, en plus de celles décrites au [21], de l'existence des deux mécanismes conduisant à la germination et confirmant l'interprétation donnée ci-dessus. En utilisant la coumarine et la thiourée, qui jouent respectivement des rôles d'inhibiteur et de promoteur de germination dans ces cas, en même temps que la lumière visible et infra-rouge, on a montré que ces réactifs affectent sélectivement l'un des processus, laissant l'autre inchangé. En appliquant ces résultats aux autres systèmes biologiques étudiés, on peut faire l'hypothèse suivante sur l'effet de la pré-irradiation par infra-rouge. Supposons que la partie du système directement touchée par la radiation de longueur d'onde la plus courte puisse exister dans un état métastable qui est en équilibre thermique avec l'état fondamental, un tel équilibre n'étant que lentement établi. L'état métastable peut cependant se transformer en état fondamental après absorption de quanta infra-rouges, soit :



$$A \underset{h\nu_{Ir}}{\leftleftarrows} A'...e$$

Par irradiation par quanta visibles ou ultra-violets, des électrons du système seront excités, mais non pas arrachés au système. Ils reviendront à l'état fondamental sans qu'il en résulte une modification chimique. Si cependant l'irradiation est faite par les rayons X, il y a ionisation,



$$A \xrightarrow{h\nu_X} A^+ + e$$

et les ions-radicaux A^+ subiront des modifications chimiques, conduisant aux effets biologiques observables. Mais si la molécule considérée existe non pas à l'état fondamental A, mais à l'état métastable A'...e, la présence de l'électron dans l'état métastable peut protéger le système contre les effets des rayons X. Cela peut se produire soit par formation d'un point d'attaque préférentiel, soit par protection ultérieure de la partie attaquée. Par exemple, en considérant l'action directe, l'électron dans l'état métastable peut être arraché de préférence,



$$A'...e + h\nu_X \rightarrow A'$$

laissant un ion-radical A', qui est moins réactif que l'ion isoélectronique A^+ ou bien l'électron métastable peut revenir occuper l'état inférieur occupé auparavant par l'électron rejeté par les rayons X.



$$A'...e + h\nu_X \rightarrow - {}^+A'...e \rightarrow A'$$

De cette façon le point chimiquement actif du système sera protégé avant que toute modification chimique puisse affecter la molécule dans son ensemble. En considérant l'action indirecte, en passant par des radicaux formés par exemple en milieu aqueux, l'électron dans l'état métastable peut constituer un endroit préférentiel d'attaque,



$$A'...e + OH - A' + OH^-$$

empêchant la formation du radical chimiquement plus réactif qui proviendrait de A. L'existence de ces états métastables protégera donc dans une certaine mesure contre les effets des rayons X. L'élimination de ces états métastables par pré-irradiation par l'I.R., aura donc pour résultat une augmentation apparente des effets des rayons X.

Cette hypothèse particulière sur le mode d'action de la pré-irradiation par l'I.R. n'est pas encore suffisamment confirmée par l'expérience. Il existe cependant de nombreux résultats expérimentaux qui permettent de conclure que les effets de réarrangement photochimique et de pré-irradiation par l'I.R. sont

étroitement liés à l'existence d'états métastables à longue vie dans différents systèmes biologiques. Les parties organisées avec lesquelles ils peuvent être liés varieront d'un système à l'autre, et selon le cas, auront un tel comportement dans différents domaines du spectre. Si, en particulier, l'état métastable est relié à des régions organisées présentant des phénomènes communs aux semi-conducteurs et corps phosphorescents, comme ce pourrait être le cas avec les chromosomes, l'absorption par l'état fondamental aura lieu dans l'ultra-violet, et l'état métastable peut être associé à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le proche ultra-violet ou le visible. Si le phénomène dû à des processus liés à de grosses molécules organiques de colorants, par exemple des carotènes ou des porphyrines, la nouvelle absorption peut se trouver dans le visible, vers les plus grandes longueurs d'onde. L'on peut concevoir que des phénomènes analogues aux cas bien étudiés de molécules organiques thermochromes et photochromes, deviennent possibles, pour d'autres molécules, lorsque, à la température ordinaire, celles-ci sont adsorbées en tant que parties constitutives d'un système organisé plus étendu, ou d'une façon générale, par association avec le milieu diélectrique environnant. La caractéristique commune de ces différents systèmes, biologiques ou non, semble être la formation d'états métastables par transfert électronique.

LETTRE A LA RÉDACTION

CALCUL DES PROBABILITÉS DE TRANSITION RELATIVES AUX SPECTRES ÉLECTRONIQUES DES HYDROCARBURES NON SATURÉS

par Gaston BERTHIER
(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris V^e)

Manuscrit reçu le 29-1-54

On sait que l'étude théorique de l'intensité des bandes d'absorption présentées par les hydrocarbures non saturés revient au calcul de la force oscillatrice f des différentes transitions électroniques [1]. Un tel calcul comporte la détermination du moment de transition Q correspondant aux fonctions d'onde Ψ des états intéressés dans la transition. Habituellement, on définit Q à l'aide des éléments de matrice du moment dipolaire, qui font intervenir le vecteur courant $\vec{r}_i$ caractérisant la position de l'électron i à chaque instant :

$$Q_d = \int \Psi_A \sum_i \vec{r}_i \; \Psi_B \; d\tau \qquad (1)$$

d'où, pour des transitions entre états non dégénérés :

$$f_d = 1{,}085 \; 10^{11} \; Q_d^2 \; \nu \; \text{(c.g.s.)} \qquad (2)$$

où ν est la fréquence en cm^{-1} de la transition $\Psi_A \rightarrow \Psi_B$. Cependant, on peut utiliser pour calculer Q d'autres expressions, formellement équivalentes dans le cas de fonctions d'onde exactes, mais susceptibles de donner des résultats numériques différents avec les solutions approchées dont on dispose dans les problèmes atomiques [2] ou moléculaires [3] ; ainsi, en prenant les éléments de matrice de la quantité de mouvement, on peut écrire :

$$Q_m = \frac{1}{h\nu} \int \Psi_A \sum_i \text{grad}_i \; \Psi_B \; d\tau \qquad (3)$$

d'où :

$$f_m = 1{,}464 \; 10^5 \; Q_{m'}^2/\nu \qquad (4)$$

avec :

$$Q_{m'} = \int \Psi_A \sum_i \text{grad}_i \; \Psi_B \; d\tau \quad \text{en unités atomiques.}$$

Dans la méthode des orbitales moléculaires, les moments des transitions N → V mettant en jeu les électrons π des hydrocarbures non saturés se réduisent à :

$$Q_d = \sqrt{2} \int \varphi_k (i) \; \vec{r}_i \; \varphi_l (i) \; d\tau \qquad (5)$$

$$Q_m = \frac{\sqrt{2}}{|h\nu|} \int \varphi_k (i) \; \textbf{grad} \; \varphi_l (i) \; d\tau \qquad (6)$$

où φ_k et φ_l sont les orbitales moléculaires entre lesquelles s'effectue la transition. Afin de comparer les résultats fournis par les deux définitions, nous avons choisi le cas des hydrocarbures antérieurement étudiés par la méthode du champ moléculaire self-consistent [4, 5]. Dans l'application de cette méthode aux électrons π des hydrocarbures non saturés, les orbitales moléculaires φ sont supposées des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p\pi$: $\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$ dont les coefficients sont déterminés par les équations de Fock appropriées [6]. Le calcul de f_d et f_m nécessite donc celui des intégrales $\int \chi_a \vec{r} \chi_b \, d\tau$ et $\int \chi_a \, \text{grad} \, \chi_b \, d\tau$; on trouve que celles-ci représentent des vecteurs dirigés de a vers b, dont la grandeur est :

$$\int \chi_a \vec{r} \chi_b \; d\tau = \frac{\rho}{2} S_{ab} = \frac{\rho}{2} e^{-\alpha\rho} \ldots$$

$$\ldots \left[1 + (\alpha\rho) + \frac{2}{5} (\alpha\rho)^2 + \frac{1}{15} (\alpha\rho)^3 \right]$$

$$\int \chi_a \, \text{grad} \, \chi_b \; d\tau = \alpha^2 \rho \, e^{-\alpha\rho} \left[\frac{1}{5} + \frac{1}{5} (\alpha\rho) + \frac{1}{15} (\alpha\rho)^2 \right]$$

où ρ désigne la distance de a à b et α le rapport Z/n^* de la charge effective au nombre quantique principal des orbitales $2p\pi$.

En utilisant, en outre, pour le calcul des forces oscillatrices la fréquence observée, on obtient les résultats suivants :

Composés	f_d	f_m	f_{exp}	ν (cm^{-1})
Ethylène	0,66	0,28	0,34	61700
Butadiène (*s*-trans) . .	1,04	0,52	0,53	47700
Fulvène $N \rightarrow V_1$.	0,043	0,023	0,012	27000
Fulvène $N \rightarrow V_2$.	0,89	0,62	0,32	37000

On constate que l'emploi des coefficients de la méthode self-consistente n'amène pas une réduction suffisante des forces oscillatrices f_d calculées avec les éléments de matrice du moment dipolaire, qui restent bien trop élevées comme dans la méthode des orbitales moléculaires usuelle. Par contre, les forces oscillatrices f_m calculées avec les éléments de matrice de la quantité de mouvement sont plus proches des valeurs expérimentales, mais les valeurs théoriques relatives au fulvène restent encore deux fois trop grandes (7). Ces résultats, bien qu'analogues à ceux obtenus par Shull pour les molécules diatomiques (3), ne semblent pas se conserver quand on introduit l'interaction de configuration (8).

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. S. Mulliken et C. A. Rieke. — *Rep. Prog. Phys.*, 1941, **8**, 231.
B. Pullman et A. Pullman. — *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, chap. 8, Masson, Paris, 1952.

(2) S. Chandrasekhar. — *Astrophys. J.*, 1945, **102**, 223, 395.
Su-Shu Huang. — *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 354.

(3) D. R. Bates. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1122.
H. Shull. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 18, 1095.

(4) R. G. Parr et R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.

(5) G. Berthier. — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 344.

(6) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.

(7) Les forces oscillatrices données dans la référence 5 doivent être remplacées par les valeurs indiquées ici, car la formule 33 ayant servi à les calculer doit s'écrire en réalité : $Q = \sqrt{2} \sum_p \Big[c_{ip} c_{jp} + \sum_{q \neq p} \frac{1}{2} S_{pq} \ldots$ $\ldots (c_{ip} c_{jq} + c_{iq} c_{jp}) \cdot \vec{\rho}_p \Big]$. Dans le tableau I, au lieu de $(\chi_a + \chi_b)$, $(\chi_c + \chi_d)$, etc..., lire également $(\chi_a + \chi_d)$, $(\chi_b + \chi_c)$.

(8) A. Pullman. — *J. Chimie Phys.* (à paraître).

LETTRE A LA RÉDACTION

TRANSFERT D'ÉNERGIE DES THIAZINES AU PINACYANOL

par J. RÉMY
Institut de Biologie physico-chimique, Paris

Manuscrit reçu le 18-2-54

Désirant étudier un cas précis de transfert d'énergie, je me suis adressé à la décoloration photochimique du pinacyanol en présence de certaines thiazines. Une condition essentielle était de s'assurer de la pureté des colorants. J'ai utilisé des produits R.A.L. type à l'argent, c'est-à-dire des colorants sous forme de bases, l'halogène ayant été éliminé par l'oxyde d'argent. Ces corps ont été recristallisés jusqu'à ce qu'ils se montrent homogènes à la chromatographie sur papier. Toutes les mesures effectuées alors, se sont révélées reproductibles à la condition de faire les solutions extemporanément et de toujours vérifier photométriquement leurs concentrations.

Certaines précautions doivent être prises. Si l'on essaie de dissoudre un poids donné de colorant dans un volume connu d'eau distillée, on constate que si la majeure partie du colorant se dissout rapidement, il reste toujours de petits grains très longs à se solubiliser. Etant donné les précautions prises dans la purification du colorant, il ne s'agit pas d'impuretés peu solubles, mais de particules du colorant moins solubles par suite d'un état physique particulier.

C'est pourquoi, j'ai utilisé la technique suivante : après dissolution de la partie rapidement soluble, on décante dans un godet de centrifugeuse et l'on centrifuge à 20.000 t./min. pendant 10 minutes. On décante et on laisse reposer le surnageant 2 heures à l'obscurité. La solution est alors homogène. On détermine son titre par mesures photométriques et l'on dilue pour atteindre une densité optique toujours identique qui détermine la concentration initiale. La solution est alors additionnée du colorant sensibilisateur, préparé en solution avec les mêmes précautions. Le mélange est ensuite irradié. Il est nécessaire de respecter une chronologie donnée en admettant comme temps zéro le moment où les colorants en poudres sont mis en solution ; en effet, la suite des manipulations décrites expose les solutions à la lumière. L'expérience montre qu'une exposition préalable des solutions de colorant seul et surtout celle de la solution du mélange entraîne un certain effet qui se manifeste par une accélération de la réaction photochimique que l'on veut étudier, et ce, proportionnellement au temps de repos à l'obscurité. Dans notre cas, une cinétique de décoloration devait se passer en une journée.

Enfin, il faut s'en tenir à un certain intervalle de concentrations. Au-dessus de $C = 10^{-4}$ g./litre de pinacyanol, apparaissent des associations moléculaires d'ordre élevé. Je n'ai pas constaté de particularités relatives à la présence du dimère, mais la présence de micelles, qui forment une phase distincte, conduit à un milieu hétérogène où les calculs, sinon

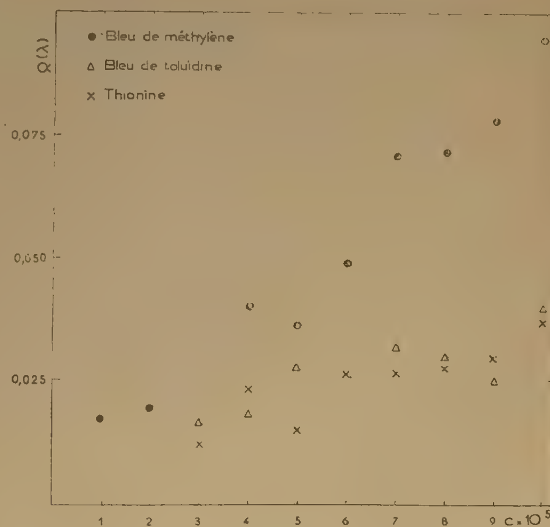


Fig. 1

les mesures sont inabordables. De toutes façons, au-dessus de $C = 10^{5}$ g. litre de pinacyanol, il faut interpréter les données photométriques avec la courbe de Beer correspondante sous peine d'erreur grossière.

Le dispositif expérimental de mesure du rendement quantique comprenait une source, filament de tungstène ou arc charbon, un dispositif optique réalisant un faisceau de lumière homogène, monochromatique, comme faisceau d'irradiation, mesuré en énergie par une pile de Moll. Une cuve était placée avant la pile. Perpendiculairement au faisceau d'irradiation, un faisceau de mesure photométrique indiquait la quantité de colorant décoloré en rapportant la densité optique à la courbe de Beer correspondante. La concentration était de l'ordre de 10^{5} pour le pinacyanol et de 10^{-6} pour le sensibilisateur. Le rendement quantique est $Q(\lambda) = N/Wq$, rapport du nombre de molécules détruites pour un quantum absorbé.

Pour trois colorants : bleu de méthylène, bleu de toluidine, thionine, le rendement quantique varie avec la concentration en pinacyanol comme le montre la figure 1. On voit que le bleu de méthylène se différencie nettement des deux autres.

Ces trois colorants sont des thiazines. Les isostères oxygénés : bleu de capri, bleu de nil et bleu de crésyl, qui ont des spectres pratiquement identiques mais qui ne sont pas fluorescents, n'ont pas d'effet sur la décoloration du pinacyanol.

Les constantes physiques des composés organiques cristallisés. Essai de stoechiométrie, par J. Timmermans. Un volume de 550 pages, Masson, Paris, 1953.

Le nouveau livre de J. Timmermans a toute l'originalité des précédents. Il est unique au monde, à la fois par la nature du sujet et par la manière dont il est traité. Certaines questions de chimie physique sont partout négligées, que ce soit dans l'enseignement ou dans les ouvrages généraux, bien qu'elles soient tout aussi intéressantes que les autres et souvent plus propres à faire réfléchir. Dans ces dernières années, J. Timmermans a déjà comblé plusieurs de ces lacunes et il faut souhaiter qu'il ne s'en tienne pas là.

Les sujets traités dans ce gros livre de 550 pages sont très divers, mais ils ont pu être réunis en trois groupes.

Les solides organiques en tant que cristaux : structure, polymorphisme, isomorphisme, constantes physiques.

La congélation des composés organiques : températures de fusion et relation avec la constitution chimique. Séries homologues. Influence de la symétrie moléculaire et de la fonction chimique.

Cinétique et thermodynamique de la cristallisation : action des hautes pressions. Polymorphisme sous haute pression. Volume et chaleur de fusion.

Mais ce résumé ne donne qu'une idée bien incomplète de la variété des points de vue. Et surtout il ne laisse pas apparaître la richesse de la documentation. L'auteur est un expérimentateur et on voit de suite, en supposant qu'on ne le sache pas déjà, qu'il a une profonde connaissance de son sujet. Sa contribution personnelle y est bien connue, qu'il s'agisse de mesures de précision, des composés dits « globulaires » ou de l'action des hautes pressions. Aussi trouve-t-on dans son ouvrage des paragraphes de valeur éducative que le titre ne fait pas prévoir : un historique des principales questions et un exposé des méthodes expérimentales, avec les précautions à prendre pour avoir des résultats corrects.

On y trouve aussi une liste véritablement impressionnante de données numériques choisies, avec l'indication de leur origine. L'abondance de la documentation permet de présenter le livre à la fois comme un *Traité de Chimie Physique* et un *Recueil de constantes*. Celles-ci, que l'on chercherait vainement ailleurs, occupent 75 pages sous la forme de grandes tables, auxquelles il faudrait encore ajouter beaucoup de petits tableaux épars dans le texte ; et la liste des substances qui ont été étudiées en comprend environ 1.500 rangées méthodiquement de manière telle qu'il soit facile de les retrouver. Tout ceci est le fruit d'un effort qui s'est prolongé pendant des dizaines d'années et que personne ne pourra plus reproduire. Car il semble que les chercheurs s'écartent de moins en moins des sentiers battus, et l'organisation de la recherche tend à les y ramener.

Quand un vétéran est admis, suivant la formule, à faire valoir ses droits à la retraite, il représente un capital inestimable de connaissances acquises tout au long de sa carrière. Ce capital est le plus souvent perdu. J. Timmermans n'a pas voulu se résigner à cette destruction et il mérite notre gratitude. Nous devons aussi des remerciements à l'éditeur qui a accepté de présenter ce livre exceptionnel à un monde voué au conformisme.

J. Duclaux.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131 62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1953, environ 120 000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

ABONNEMENT ANNUEL (y compris table générale des auteurs)

	France	Etranger
Première partie (MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR, SCIENCES DE LA TERRE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Deuxième partie (SCIENCES BIOLOGIQUES, INDUSTRIES ALIMENTAIRES, AGRICULTURE	5.000 fr.	6.000 fr.
Troisième partie (PHILOSOPHIE) *trimestrielle*	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique au personnel du C. N. R. S. seulement.

Tirés à part

	France	Etranger
1re partie		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II. — ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
2e partie		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — PHYTIATRIE ET PHYTOPHARMACIE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.
3e partie		
— SOCIOLOGIE	800 fr.	1.000 fr.

N. B. *Les abonnés aux* tirés à part *de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la* table générale des auteurs, *aux conditions suivantes :*

	France	Etranger
1re partie	500 fr.	600 fr.
2e partie	500 fr.	600 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1954

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée au personnel du C. N. R. S.

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de 150 francs *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France................ 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine,* Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
XI fasc. I .... 3.000 frs
— — II .... 2.400 frs

MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3,000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes .... 1.000 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL (Th.) : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée .... 1.000 frs
FRANÇON (M.) : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
THIÉBAUT (J.). Flore Libano-Syrienne Première partie .... 1.400 frs
Deuxième partie .... 2.000 frs
Troisième partie .... 2.500 frs

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 3-1954.
Dépôt légal 1er trimestre 1954. — N° 5480.

UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE

Troisième Assemblée Générale et Congrès International
Paris, 21-28 Juillet 1954

Secrétaire général du Congrès :
A.-J. ROSE
1, rue Victor-Cousin,
Paris (5e).

Agence de voyages :
American Express
11, rue Scribe,
Paris (9e).

PROGRAMME PROVISOIRE

Mercredi 21 juillet	10 h.	Séance d'ouverture.
	14 h. 30	Inauguration de l'Exposition.
	15 h. 30	Communications du Congrès.
Jeudi 22 juillet	9 h. 30	Conférence générale (Croissance des cristaux).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Vendredi 23 juillet	9 h. 30	Conférences générales (Détermination des structures à basses températures et les composés du type clathrate).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Samedi 24 juillet	9 h. 30	Communications du Congrès.
	Après-midi.	Libre.
	12 h. 45	Départ de l'excursion aux Châteaux de la Loire (excursion A). Retour dimanche soir.
Dimanche 25 juillet		Libre.
	Après-midi.	Visite de Paris et excursion aux environs de Paris (excursion B).
Lundi 26 juillet	9 h. 30	Conférences générales (Diffraction des neutrons.
	14 h. 30	Communications du Congrès.
	21 h.	Conférence générale.
Mardi 27 juillet	9 h. 30	Conférences préparatoires au Symposium « Mécanisme des changements de phases dans les cristaux ».
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Mercredi 28 juillet	9 h. 30	Conférences préparatoires au Symposium « Localisation de l'atome hydrogène et la liaison hydrogène ».
	14 h. 30	Séance de clôture.
Jeudi 29 juillet	9 h. 30 et 14 h. 30	Symposium « Mécanisme des changements de phases dans les cristaux ».
Vendredi 30 juillet	9 h. 30 et 14 h. 30	Symposium « Localisation de l'atome hydrogène et la liaison hydrogène ».

A la demande de nombreux collègues, le Comité d'Organisation a prévu en plus des sections indiquées dans la première circulaire, les sections suivantes :

16. — Diffraction électronique. **17. — Etudes sur les minéraux argileux.**

D'autre part, des réunions sur « L'enseignement de la cristallographie » et les « Données cristallographiques » auront lieu au cours du Congrès.

RÉCEPTIONS ET VISITES

Un programme de réceptions et de visites sera organisé à l'intention des congressistes et des membres qui les accompagnent. Le programme et les cartes d'invitation leur seront remis à leur arrivée à Paris.

EXCURSIONS

A) Châteaux de la Loire : 24 et 25 juillet.
Visite de quelques châteaux illuminés.

B) Tour de Paris et environs.

C) Excursions Dordogne : 2 août au 5 août.
Visite d'une mine de tungstène et carrière de quartz.
Grotte préhistorique de Lascaux et station préhistorique des Eyzies.

D) Excursion Midi : 31 juillet-7 août.
Visite de mines de tungstène, or, plomb, pyrite et zinc.
Visite du Cirque de Navacelles.

Les bulletins d'inscription modèle B pourront être obtenus en écrivant à :

M. A.-J. ROSE, 1, rue Victor-Cousin — PARIS (5e).

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V^e^

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....